

Aplicación de complejos de rodio e iridio con ligandos de tipo NSi en procesos de dimerización de alquinos y de deshidrogenación de ácido fórmico

Trabajo Fin de Máster

Autor

Jorge Luis López Morales

Director

Francisco J. Fernández Álvarez

Máster Universitario

Química Molecular y Catálisis Homogénea

Junio 2021

Universidad de Zaragoza

Abreviaturas

NSi^{tBu2}(4-metilpiridin-2-iloxi)diterbutilsililo
BIPI4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina
LHCsHydrogen Liquid Carriers
COE <i>cis</i> -cicloocteno
THFTetrahidrofurano
RMNResonancia magnética nuclear
TOFTurn over frequency
TONTurn over number
APT Attached proton test
HSQCHeteronuclear single-quantum correlation spectroscopy
HMBCHeteronuclear multiple-bond correlation spectroscopy
HRMSHigh-resolution mass spectrometry

Resumen

Gran parte de la demanda energética de nuestra sociedad es cubierta mediante el uso de fuentes no renovables como son los combustibles fósiles. Por ello, es de gran interés el desarrollo de nuevas energías sostenibles. En ese contexto, en los últimos años la utilización de hidrogeno como vector energético ha ido ganando terreno poco a poco. Sin embargo, la implantación de la “economía del hidrogeno” requiere superar varios retos entre los que destacan el desarrollo de metodologías eficaces y seguras para su almacenamiento y transporte. Una solución a es el empleo de líquidos transportadores de hidrogeno, ente los que destaca el ácido fórmico por su gran concentración volumétrica de hidrogeno (53 g L^{-1}), y porque es fácil de preparar, almacenar y transportar. Además, mediante su deshidrogenación catalítica es posible obtener hidrogeno molecular de gran pureza. En este TFM se han preparado complejos de tipo $[M(Cl)(H)(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ ($\text{NSi}^{\text{tBu}2} = (4\text{-metilpiridin-2-iloxi})\text{ditertbutilsililo}$; $M = \text{Rh o Ir}$) y se ha estudiado su actividad como catalizadores en procesos de deshidrogenación de ácido fórmico y de dimerización de alquinos.

Abstract

Most of the energy demand of our society is covered with non-renewable sources such as fossil fuels. Therefore, the development of sustainable energy sources is of great interest. In this context, in recent years the use of hydrogen as an energy carrier has gradually gained interest. However, the implementation of the "hydrogen economy" requires overcoming several challenges, including the development of effective and safe methodologies for its storage and transportation. A solution to is the use of liquid hydrogen carriers, among them formic acid stands out due to its large volumetric concentration of hydrogen (53 g L^{-1}) and, because it is easy to prepare, store and transport and through its catalytic dehydrogenation it is possible to obtain high purity molecular hydrogen. In this Master's Thesis, complexes of the type $[M(Cl)(H)(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ ($\text{NSi}^{\text{tBu}2} = (4\text{-methylpyridin-2-iloxy})\text{ditertbutylsilyl}$; $M = \text{Rh o Ir}$) have been studied and their activity as catalysts in formic acid dehydrogenation and alkyne dimerization processes.

Índice

1.Introducción.....	4
2. Objetivos	6
3. Discusión de resultados.....	7
4. Conclusiones	21
5. Parte experimental	22
6.Bibliografía	26
7.Anexos	28

1.Introducción

En la actualidad, más de 80% de la energía consumida mundialmente se obtiene a partir de combustibles fósiles lo que ha contribuido, junto con la deforestación y la disminución del plancton marino como consecuencia de la contaminación de mares y océanos, a que los niveles de dióxido de carbono en la atmosfera superen las 400 ppm, siendo este uno de los factores que repercuten en el calentamiento global y el cambio climático.¹

Por todo ello, en los últimos años ha cobrado gran interés el desarrollo de nuevas energías sostenibles. En ese contexto, el hidrogeno ha sido propuesto como una alternativa de combustible, dando lugar al concepto conocido como “Economía del Hidrogeno”.²

La utilización de H₂ como vector energético presenta una serie de dificultades relacionadas con su baja densidad y su alta reactividad frente al oxígeno lo que implica el empleo de medios especiales para su transporte y almacenamiento. Para superar estos retos, una de las opciones que ha atraído la atención ha sido su almacenamiento químico mediante el empleo de sustancias conocidas como líquidos transportadores de hidrogeno (Hydrogen Liquid Carriers, LHCs).³ El ácido fórmico es uno de los LHCs más interesantes ya que presenta una gran concentración volumétrica de hidrogeno (53 g L⁻¹) y además, es fácil de preparar, almacenar y transportar.⁴

La descomposición del ácido fórmico puede seguir dos caminos simultáneos y competitivos entre sí, que son: 1) la deshidrogenación para generar CO₂ e H₂, y 2) la deshidratación para dar CO y H₂O (**Figura 1**).⁵ El proceso de deshidratación no es deseable ya que genera monóxido de carbono que puede actuar como veneno para las pilas de combustibles.

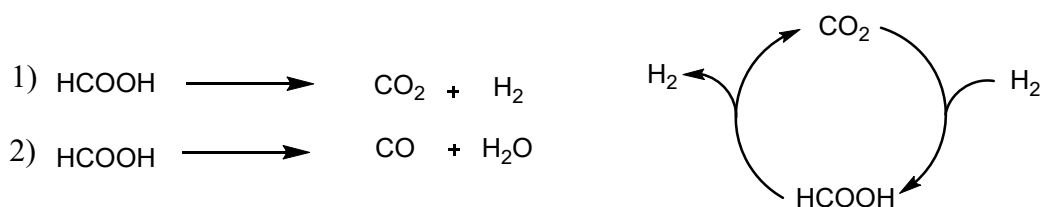


Figura 1. (izquierda) vías de descomposición de HCOOH; (derecha) ciclo de deshidrogenación de HCOOH/ hidrogenación de CO₂.

Por otro lado, cabe mencionar que el empleo de catalizadores permite no sólo reducir el coste energético de una reacción, sino, además, controlar la selectividad de los procesos químicos y reducir la emisión de residuos y, por tanto, aumentar la economía atómica de los mismos. En este contexto, una de las ventajas de los catalizadores homogéneos frente a los heterogéneos es que favorecen la deshidrogenación selectiva del HCOOH. Lo que permite generar hidrogeno molecular de elevada pureza.⁶ Además, el dióxido de carbono generado en el proceso de deshidrogenación puede volver a ser hidrogenado catalíticamente dando lugar a un ciclo con cero emisiones de CO₂ (**Figura 1**).⁷ Sin embargo, una de las dificultades del empleo de catalizadores homogéneos es que en muchos caso en las condiciones de reacción la especie activa se reduce dando lugar a la desactivación del catalizador y a la formación de nanopartículas metálicas.⁸

En trabajos realizados recientemente en nuestro grupo de investigación se ha observado que complejos de tipo $[\text{Ir}(\text{X})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{R}})_2]$ son precursores catalíticos activos en procesos de deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente. Sin embargo, este tipo de sistemas catalíticos se desactiva generando nanopartículas cristalinas de iridio.⁸ Para estabilizar las especies activas y evitar su reducción, una estrategia posible es la de emplear ligandos auxiliares tipo quelato en la esfera de coordinación. Como por ejemplo los derivados de bipyridina. Por ello, en este Trabajo de Fin de Máster se ha propuesto la síntesis de complejos de tipo $[\text{M}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(4\text{-metilpiridin-2-iloxi)ditercbutilsilano}]$ (M= Rh o Ir) y explorar su actividad como catalizadores en procesos de deshidrogenación de ácido fórmico en ausencia de disolvente.

Además, como complemento de este trabajo y dado que en nuestro equipo de investigación se está explorando la actividad de diversos complejos de metales de transición como catalizadores de dimerización de alquinos también se ha estudiado la actividad catalítica de estos complejos en procesos de acoplamiento de alquinos.

2. Objetivos

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Máster se pueden dividir en dos categorías: objetivos académicos y objetivos científicos.

Dentro de los objetivos académicos podemos destacar los siguientes: el aprendizaje de técnicas de síntesis, de caracterización de compuestos organometálicos sensibles al aire bajo atmosfera inerte, y de protocolos de seguridad del laboratorio químico. Además de mejorar las habilidades en la determinación estructural de compuestos químicos, en la interpretación de datos experimentales, y en el manejo de bases de datos y fuentes bibliográficas. Por último, con la redacción del trabajo se pretende perfeccionar las habilidades necesarias para elaborar una memoria científica de los resultados experimentales obtenidos.

Como ya hemos mencionado anteriormente una de las dificultades del empleo de complejos de metales de transición como catalizadores homogéneos para la deshidrogenación de ácido fórmico, es que en muchos casos no son estables en las condiciones de reacción. De hecho, el empleo de catalizadores de rodio e iridio en esta aplicación está condicionado por la reducción del metal para generar nanopartículas metálicas. En ese contexto, el objetivo científico principal de este trabajo es preparar catalizadores de Ir (III) y Rh (III) con el ligando (4-metilpiridin-2-iloxi)ditercbutilsililo, que sean estables en las condiciones de deshidrogenación de ácido fórmico.

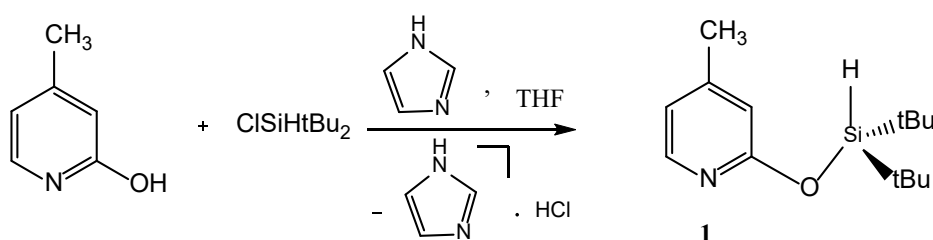
Así mismo, como objetivo secundario se explorará la aplicación de estas especies como catalizadores en procesos de dimerización de alquinos.

3. Discusión de resultados

3.1 Síntesis y caracterización de compuestos

3.1.1 Preparación del precursor de ligando

En este trabajo se ha utilizado el hidrosilano funcionalizado (4-metilpiridin-2-iloxi)ditertbutilsilano (**1**) como precursor del ligando. El compuesto **1** se ha preparado siguiendo el procedimiento publicado,⁹ por reacción de 2-hidroxi-4-metilpiridina con di-tert-butilclorosilano en THF y en presencia de imidazol, que actúa como base y neutraliza el ácido clorhídrico generado en la reacción (**Esquema 1**).



Esquema 1. Síntesis de (4-metilpiridin-2-iloxi)ditertbutilsilano (**1**).

El compuesto **1** se ha caracterizado por comparación de su espectro de RMN de ^1H en C_6D_6 con los datos bibliográficos.⁹ Su espectro de RMN de ^1H presenta en la zona de protones aromáticos tres señales claramente diferenciadas. La señal correspondiente al protón en orto del anillo piridínico (H^6) se observa como un doblete centrado a δ 8,08 ppm, que está acoplado con un doblete a δ 6,30 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,2$ Hz) correspondiente al protón (H^5) del anillo. Además, se observa un singlete a δ 6,46 ppm correspondiente al protón al H^3 del anillo.

La resonancia correspondiente al protón Si-H aparece como un singlete a δ 4,96 ppm junto con las señales correspondientes a los satélites del acoplamiento $^{29}\text{Si-H}$ ($^1J_{\text{H-Si}} = 207,6$ Hz). Los protones del grupo metilo del anillo piridínico se observan como un singlete a δ 1,80 ppm e integran por 3H. Por último, podemos ver los protones correspondientes a los dos grupos tertbutilos unidos al átomo de silicio que aparecen como un singlete a δ 1,19 ppm que integran para 18H.

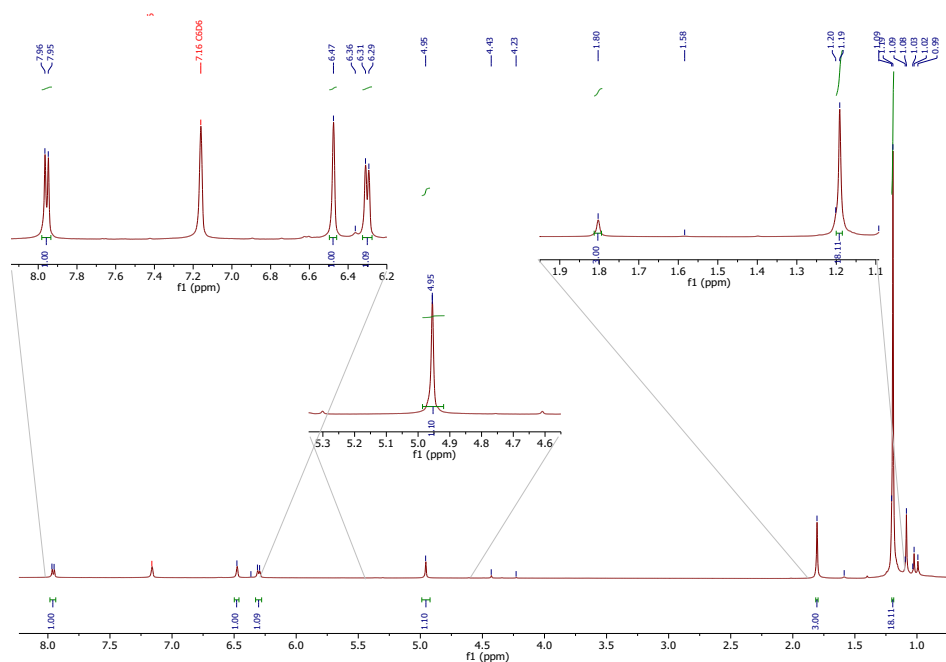
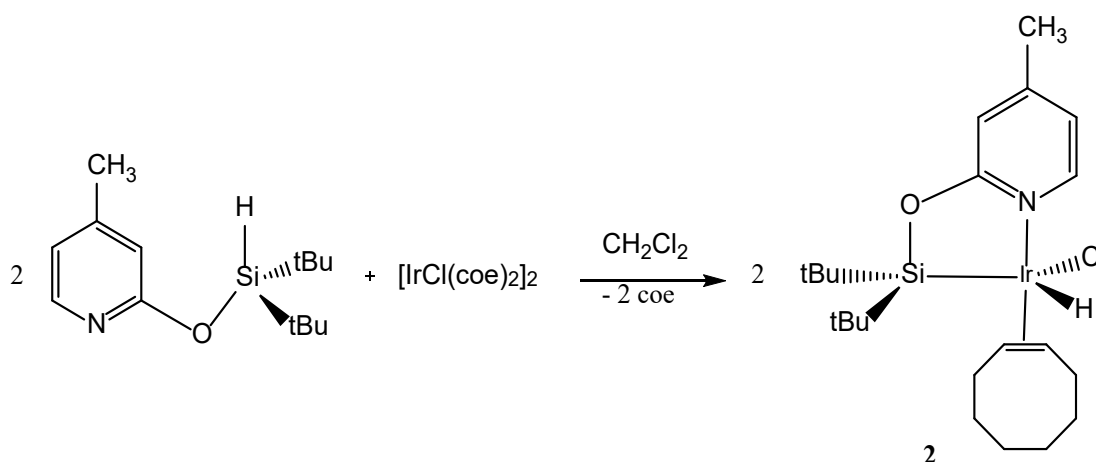


Figura 2. Espectro de ^1H RMN en C_6D_6 del compuesto **1**.

3.1.2 Preparación de los precursores de iridio y rodio de tipo $M-(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{bipi})$

El complejo de Ir (III), $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{coe})]$ (**2**; $\text{NSi}^{\text{tBu}}_2 = (4\text{-metilpiridin-2-iloxi})\text{ditercibutilsililo}$), se utilizó como producto de partida para la preparación del complejo de iridio(III) empleado en este trabajo como precursor catalítico. El compuesto **2** se preparó siguiendo el procedimiento publicado y fue aislado como un sólido amarillo. La reacción de un equivalente de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con dos equivalentes de **1** en CH_2Cl_2 conduce cuantitativamente a la formación de **2**, este proceso conlleva en uno de sus pasos la adición oxidante del enlace Si-H dirigida por la coordinación del anillo piridinico al centro metálico (**Esquema 2**).⁹

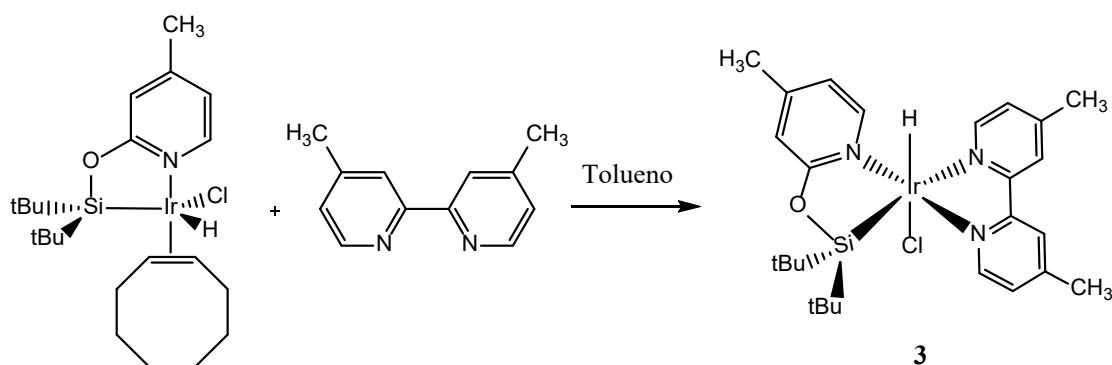


Esquema 2. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{coe})]$ (**2**).

El espectro de RMN de ^1H del complejo **2** en C_6D_6 presenta como señal característica la resonancia correspondiente al hidruro metálico que se observa como un singlete a $\delta - 20,01$ ppm.⁹

Los estudios de RMN de ^1H de la reacción de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (bipi) con el complejo **2** muestran la formación de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ (**3**) junto con coe libre a medida que se produce la coordinación del ligando bipi. Esta reacción transcurre lentamente en benceno- D_6 a 373 K, tanto es así, que son necesarias 48 h para observar la conversión total de **2** en **3**.

La síntesis de **3** a escala preparativa se realizó por reacción del complejo **2** con un equivalente de bipi, en tolueno 373 K. Esta metodología permite aislar, al cabo de 48 horas, el complejo **3** como un sólido naranja con un rendimiento del 35 % (**Esquema 3**). El bajo rendimiento obtenido se debe a dificultades en la purificación de **3**, dado que para separarlo del coe que se libera en la reacción se requieren varias recrystalizaciones.



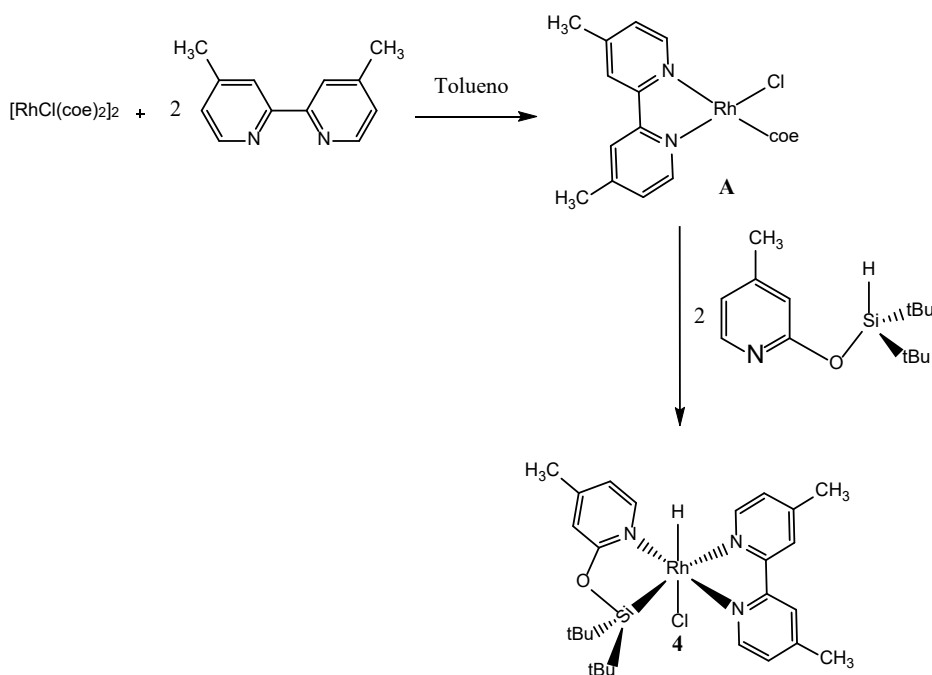
Esquema 3. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ (**3**).

El compuesto **3** ha sido caracterizado mediante espectroscopia de ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y por espectrometría de masas de alta resolución. Además, fue posible asignar la distribución de los ligandos entorno al centro metálico gracias a un estudio de difracción de rayos X. Sin embargo, no nos es posible realizar una discusión distancias y ángulos de enlace ya que los cristales obtenidos no permitieron realizar un refinamiento óptimo de los datos obtenidos.

La síntesis del compuesto de rodio análogo a **3** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento diferente. La razón es que no fue posible aislar el complejo de rodio análogo a **2**, ya que la reacción del compuesto **1** con $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ conduce a la formación de mezclas de complejos de rodio que no han podido ser separados ni

caracterizados hasta el momento. Sin embargo, dado que hemos encontrado en la bibliografía que complejos de Rh (I) de tipo $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{coe})(\text{bipi})]$ preparados *in situ* han sido utilizados de modo efectivo como intermedios en procesos de síntesis.¹⁰ Por ello, decidimos explorar la eficacia de esta metodología en la síntesis del compuesto de rodio análogo a **3**.

La reacción de un equivalente de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2]_2$ con dos equivalentes de bipi en tolueno a temperatura ambiente se mantiene en agitación durante 90 minutos observándose un cambio de color en la disolución de violeta oscuro hacia azul intenso, indicando la presencia del intermedio $[\text{RhCl}(\text{coe})(\text{bipi})]$ (**A**) en la disolución.¹⁰ Seguidamente, se añadieron dos equivalentes del compuesto **1** a la disolución y se mantuvo la mezcla en agitación durante 3 días. De esta forma se consiguió aislar el complejo $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{bipi})]$ (**4**) como un sólido amarillo con un rendimiento del 95%, llama la atención el buen rendimiento de esta preparación en comparación con el observado en el caso de la síntesis de **3**. Lo cual simplemente se debe a que **4** es mucho menos soluble en hexano que **3** y por tanto es más sencillo de purificar (**Esquema 4**).



Esquema 4. Síntesis de $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{bipi})]$ (**4**).

El compuesto **4** ha sido caracterizado mediante espectroscopia de ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y por espectrometría de masas de alta resolución.

Los espectros de RMN de ^1H de ambos compuestos presentan un patrón similar. Por ello proponemos una estructura para **4** análoga a la encontrada para **3** (**Esquema 4**). En la zona de protones aromáticos se observan nueve señales de diferente multiplicidad que integran cada una para un protón. Lo que está de acuerdo con la observación del estudio de rayos-X del complejo **3**, que muestra que los dos anillos de la bipi tienen un entorno diferente.

En los espectros de RMN de ^1H del complejo **3**, los protones del ligando bipi se observan como dos dobletes a δ 9,42 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6,30$ Hz) y δ 9,24 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz) acoplados con otros dos dobletes a δ 6,54 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6,30$ Hz) y a δ 6,98 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz), respectivamente, y dos singletes a δ 7,88 ppm y δ 7,81 ppm. En el caso de los espectros del complejo **4**, los protones de la bipi aparecen, ligeramente desplazados a campo alto, como cuatro dobletes a δ 9,27 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6,07$ Hz), δ 8,85 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,80$ Hz), δ 7,22 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6,07$ Hz) y δ 6,98 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,80$ Hz) y dos singletes a δ 7,93 ppm y δ 7,90 ppm. Los metilos presentes en la bipi aparecen como singletes a δ 2,45 ppm y δ 2,42 ppm en **3** y a δ 2,50 ppm y δ 2,43 ppm en **4**, integrando por 3H.

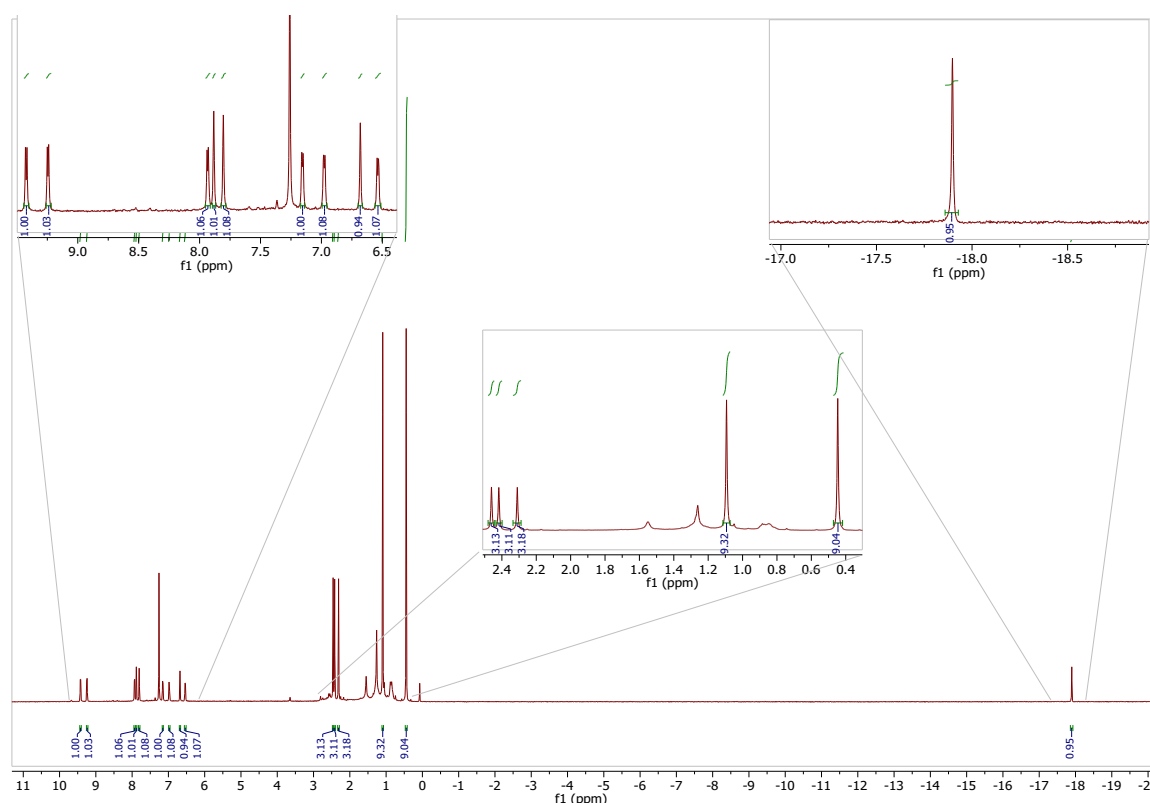


Figura 3. Espectro de ^1H RMN en CDCl_3 del compuesto **3**.

Las señales correspondientes al ligando $\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2}$ son similares a las comentadas anteriormente, con la diferencia de que la señal que en el compuesto **1** hemos asignado como el protón del silicio, Si-H, ya no aparece, ya que la adición oxidante del enlace Si-H al metal genera un hidruro metálico. El resto de las señales se encuentran fuertemente desapantalladas con respecto a lo observado en los espectros de **1** debido a su coordinación al centro metálico.

Se observa un doblete, a δ 7,93 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,60$ Hz), (**3**), y un multiplete a δ 7,96 ppm (**4**), correspondientes al protón (H^6) del anillo piridínico del ligando $\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2}$, que se encuentra acoplado con un doblete perteneciente al protón en meta (H^5) del anillo piridínico, a δ 7,16 ppm con una constante de acoplamiento $^3J_{\text{H-H}} = 5,60$ Hz, (**3**), y con un multiplete a δ 6,67 ppm (**4**), respectivamente. El protón (H^3) se observa como un singlete en ambos casos a δ 6,68 ppm (**3**) y a δ 6,65 ppm (**4**). Los protones del grupo metilo del anillo piridínico aparecen como un singlete que integra para 3H a δ 2,31 ppm (**3**) y δ 2,32 ppm (**4**). Los protones de los grupos tertbutilos unidos al átomo de silicio aparecen como dos singletes que integran cada uno para 9H a δ 1,09 ppm y δ 0,44 ppm, (**3**) y a δ 1,15 ppm y δ 0,56 ppm (**4**). Finalmente, a campo alto se observa la resonancia correspondiente al hidruro del que en el compuesto **3** aparece como un singlete a δ -17,90 ppm, desplazado a campo bajo con respecto a la señal observada en **2**, mientras que en compuesto **4** es un doblete a δ -15,15 ppm ($^1J_{\text{Rh-H}} = 22,5$ Hz) por el acoplamiento del hidruro con el átomo de rodio.

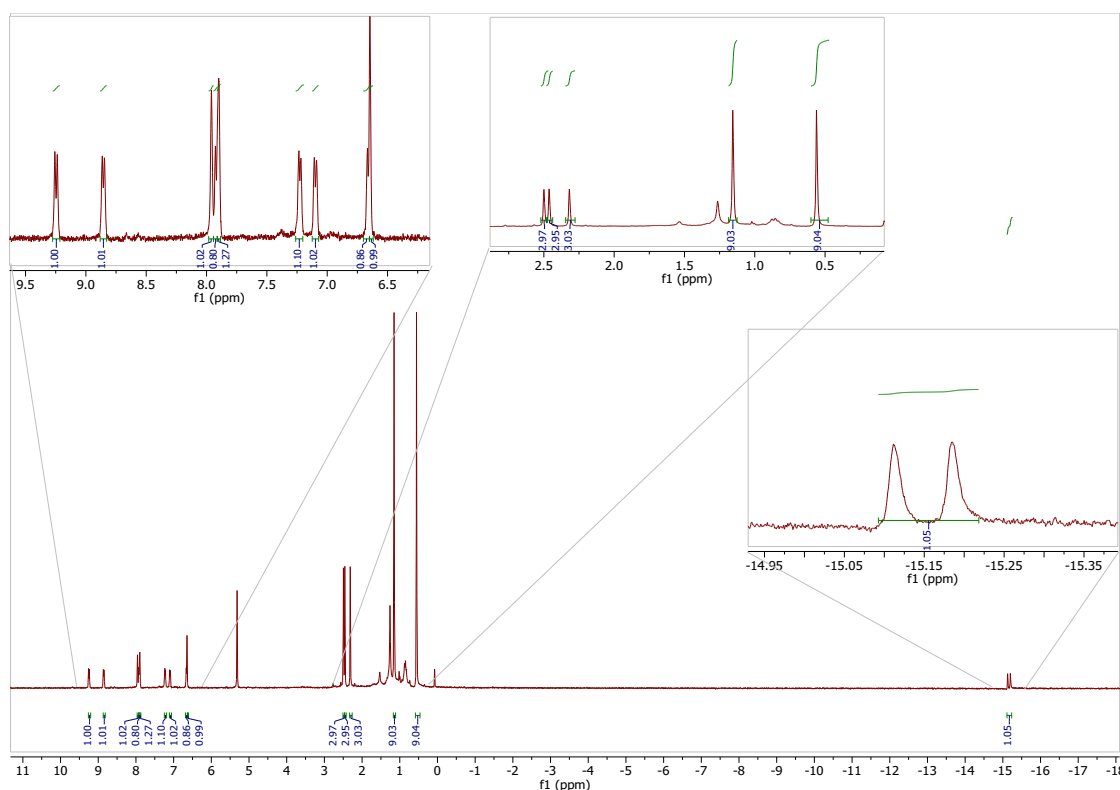
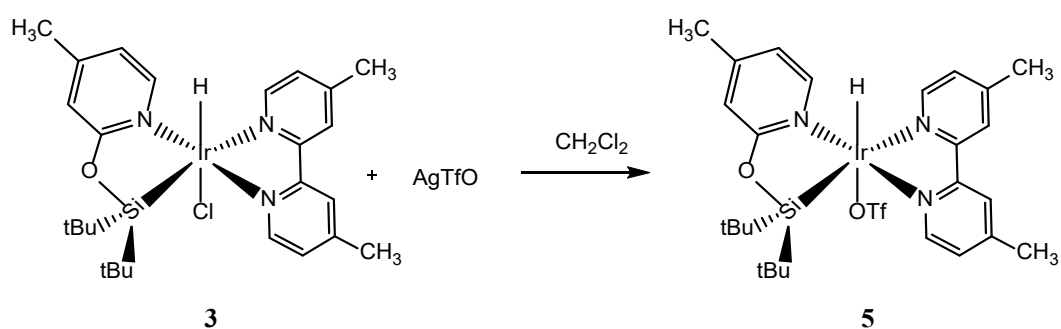


Figura 4. Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **4**.

La reacción del complejo **3** con triflato de plata en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, permite obtener el complejo $[\text{Ir}(\text{TfO})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ (**5**), que se aisló como un sólido amarillo claro con un rendimiento 74%. (**Esquema 5**). Cuando se realizó la reacción del complejo **4** con triflato de plata, para obtener el análogo de rodio de **5**, se obtuvo una mezcla de productos que no han podido ser caracterizados.



Esquema 5. Síntesis de $[\text{Ir}(\text{TfO})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(\text{bipi})]$ (**5**).

El compuesto **5** fue caracterizado por RMN de ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$. En su espectro de RMN de ^1H podemos apreciar señales similares a las del complejo **3** lo que confirma que ambas especies poseen una estructura similar. Los desplazamientos

químicos de las señales cambian ligeramente con respecto a los observados en los espectros del complejo **3** por la presencia del ligando TfO en vez del ligando cloro.

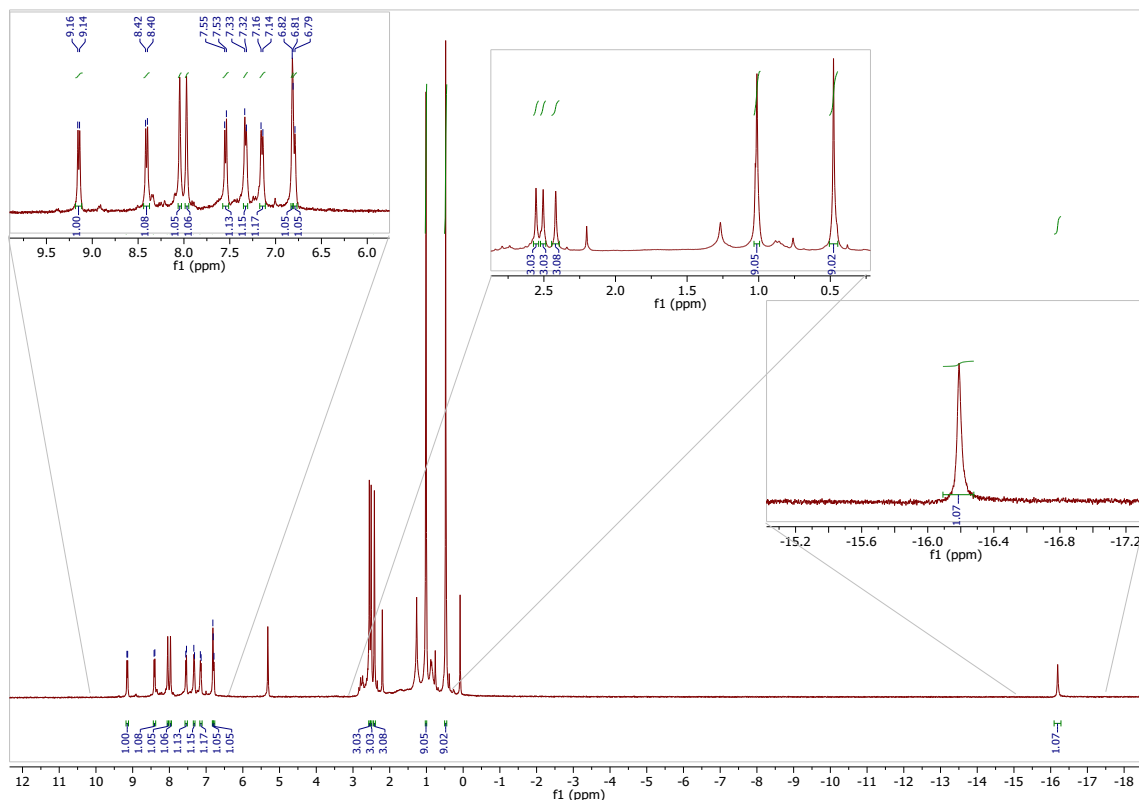


Figura 5. Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

En la zona de protones aromáticos se observan nueve señales de diferente multiplicidad que integran cada una para un protón. En el espectro del complejo **5**, los protones del ligando bipi se observan como dos dobletes a δ 9,15 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz) y δ 8,40 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 6,16$ Hz) acoplados con un doblete a δ 7,15 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz) y con un multiplete a δ 6,81 ppm y dos singletes a δ 8,04 ppm y δ 7,97 ppm. Por último, los protones de los metilos del ligando bipi aparecen como singletes a δ 2,55 ppm y δ 2,50 ppm integrando por 3H.

Las señales correspondientes al ligando $\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2$ son también similares. Podemos observar a δ 7,54 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,70$ Hz), el protón en orto (H^6) del anillo piridinico de este ligando, que se encuentra acoplado con el protón en meta (H^5) que aparece como un doblete a δ 7,32 ppm ($^3J_{\text{H-H}} = 5,70$ Hz). El protón restante del anillo (H^3) aparece a δ 6,79 ppm, como un singlete. Los protones del grupo metilo del anillo piridinico se observan como singletes a δ 2,42 ppm. Por último, podemos ver los protones correspondientes a los grupos tertbutilos unidos al átomo de silicio que aparecen como un singlete a δ 1,01

ppm y a δ 0,48 ppm, e integrando para 9H, y el hidruro lo podemos ver como un singlete a δ -16,17 ppm.

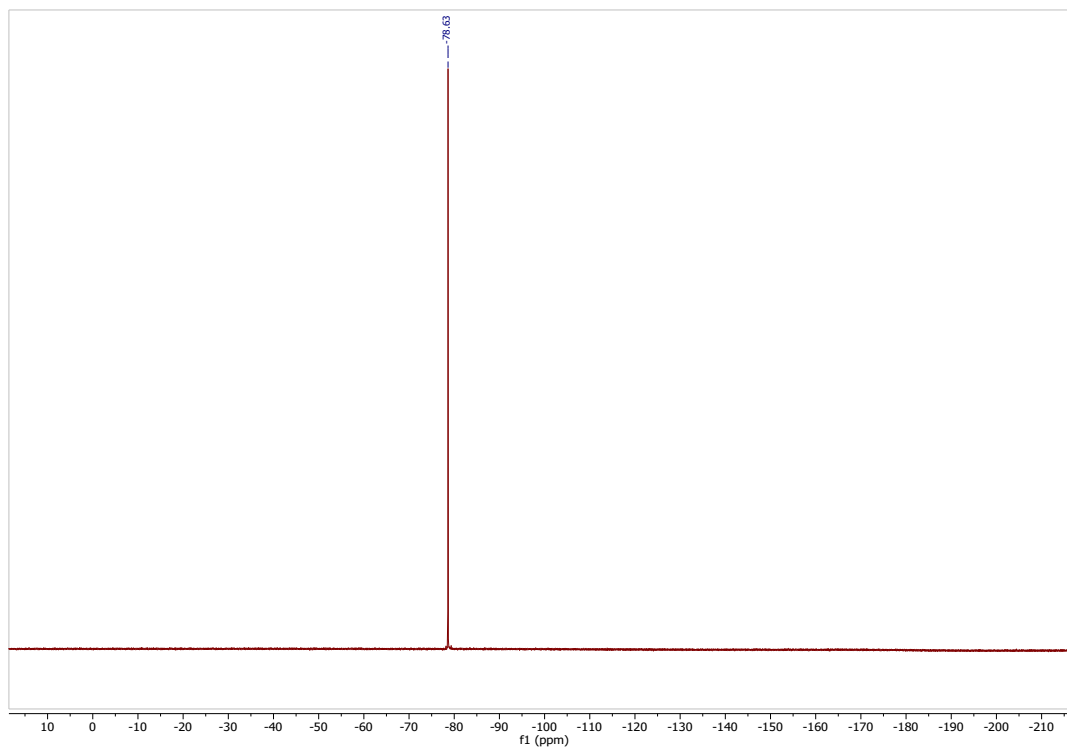


Figura 6. Espectro de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

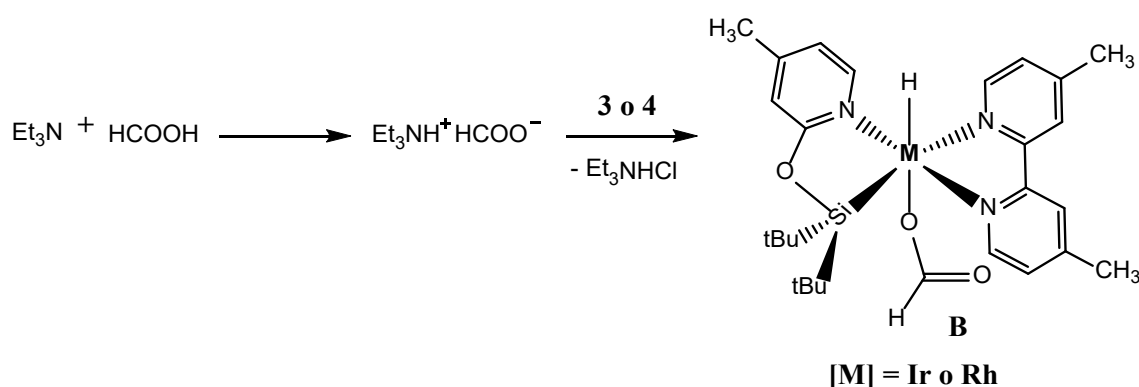
Es el espectro de RMN de $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a δ -78,63 ppm lo que confirma la presencia del ligando OTf (**Figura 6**).

3.2 Estudios catalíticos

3.2.1 Estudios catalíticos de descomposición de ácido fórmico

La descomposición catalítica de ácido fórmico se llevó a cabo utilizando los complejos **3** y **4** como precursores catalíticos. Las reacciones se realizaron en un reactor *Man on the moon* X102 con un volumen de 19 mL, con una carga de catalizador de en ambos casos de 0,1 mol % y empleando Et₃N (40 mol %) como cocatalizador, HCOOH puro y a 353 K. Estas condiciones fueron consideradas las óptimas tras los estudios previos realizados en el grupo.^{4 11}

Ambos complejos, **3** y **4**, han mostrado ser activos en la deshidrogenación de ácido fórmico en presencia de Et₃N como cocatalizador. Este cocatalizador reacciona con el HCOOH puro dando lugar a la formación formiato de trietilamonio que por reacción con **3** o **4**, según el caso, genera la correspondiente especie activa [M(HCOO)(H)(κ²-NSi^{tBu}₂)(bipi)] (M= Rh o Ir) (**B**) (**Esquema 6**).



Esquema 6. Formación de la especie activa **B**.

Los complejos **3** y **4** catalizan la deshidrogenación de ácido fórmico en presencia de un 40 mol % de Et₃N a 353 K. En esas condiciones de reacción, el compuesto **3** mostró ser mucho más activo que **4** (**Tabla 1**). En ninguno de los dos casos se observó que hubiera un tiempo de activación apreciable, ya que la descomposición del HCOOH comenzaba nada más adicionar el catalizador a la mezcla de reacción (HCOOH y Et₃N).

Tabla 1. Valores de TON y TOF obtenidos para la descomposición de HCOOH con los complejos **3** y **4**.

Catalizador (0,1 mol %)	[Et ₃ N]	TON ^(a)	TOF h ⁻¹ ^(b)
3	40 mol %	338,75	508,13
4	40 mol %	8,22	12.32

(a) TON = mol H₂ / mol catalizador, (b) TOF = TON / tiempo (0,67 h)

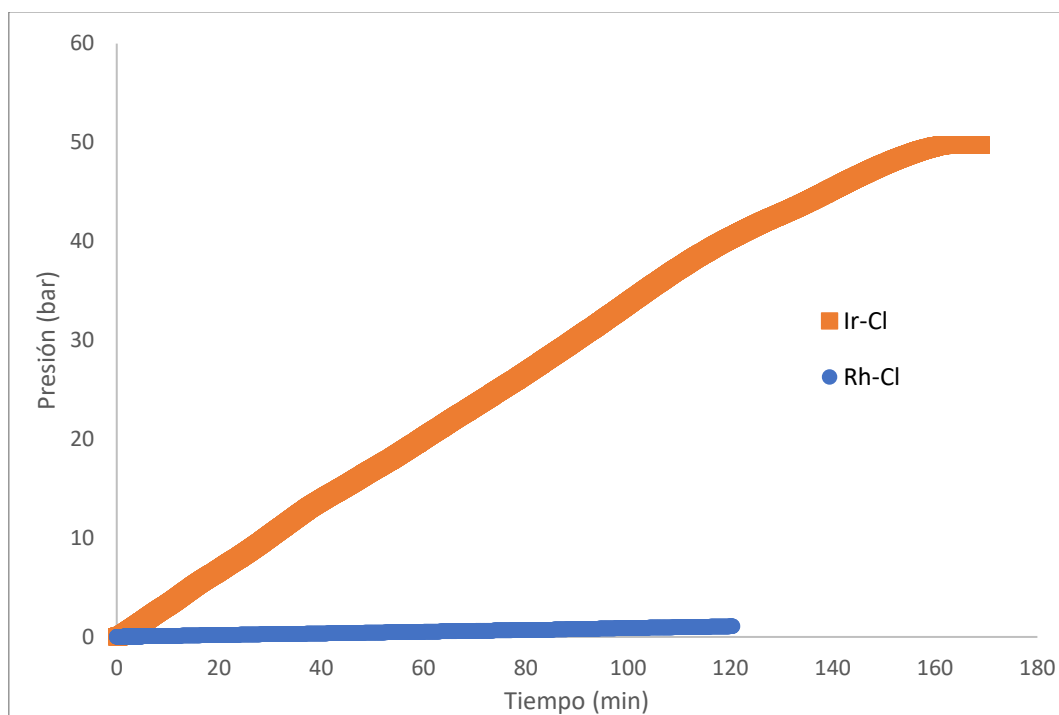


Figura 7. Representación de la variación de presión en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico en presencia de **3** o **4** y Et₃N en cantidades catalíticas.

Es importante mencionar que a diferencia de lo observado cuando se emplean como precursores catalíticos especies del tipo Ir-(NSi^{R2})₂⁸ en la reacción catalizada por el compuesto **3** no se observa la formación de nanopartículas de iridio. Por ello, para comprobar si la especie activa seguía presente en la disolución, una vez finalizada la deshidrogenación del HCOOH, es decir, cuando no se observa más evolución de gas, se adicionaron 50 µL extra de HCOOH. Observándose inmediatamente la evolución de gas confirmándose así que el catalizador permanencia activo (**Tabla 2**) (**Figura 8**).

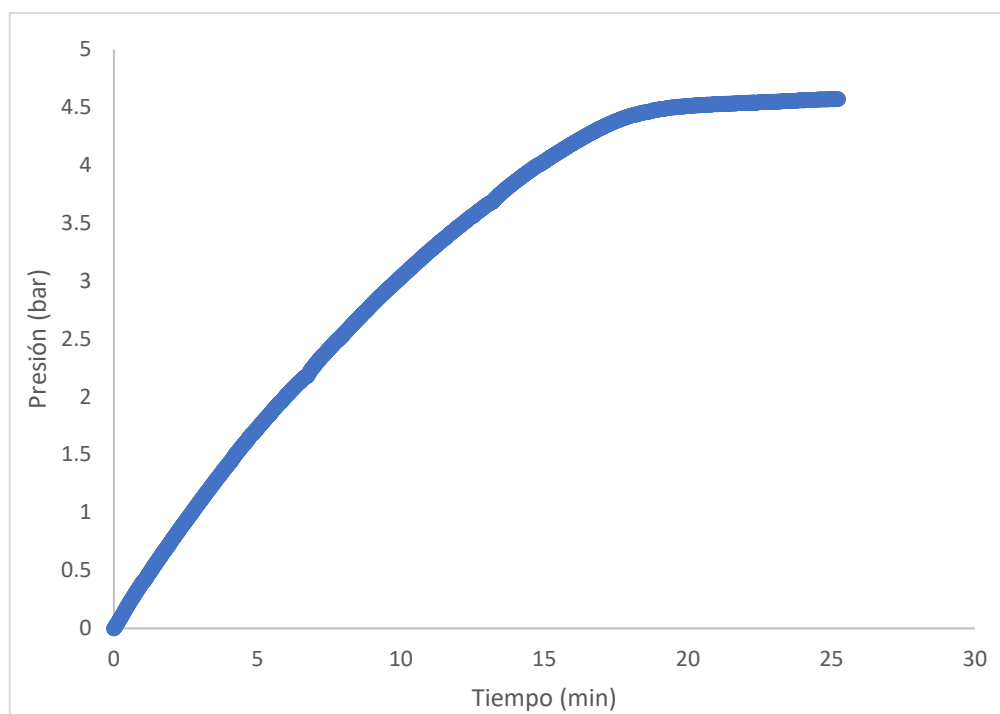


Figura 8. Representación de la variación de presión en la reacción de deshidrogenación de ácido fórmico reutilizando el complejo **3**.

Tabla 2. Valores de TON y TOF obtenidos para la descomposición de HCOOH tras la reutilización del complejo **3**.

Catalizador (0,1 mol %)	[Et ₃ N]	TON ^(a)	TOF h ⁻¹ (b)
3	40 mol %	42,37	508,50

(a) TON = mol H₂ / mol catalizador, (b) TOF = TON / tiempo (0,67 h)

Como podemos ver en la **Tabla 2**, el TOF_(0.67) obtenido empleando el catalizador reciclado es similar al observado cuando se emplea el catalizador recién preparado (**Tabla 1**). Además, como no se observa la formación de precipitado correspondiente a la reducción del iridio podemos concluir que la especie activa responsable de la deshidrogenación del ácido fórmico se mantiene en el medio de reacción.

Los gases resultantes del proceso de descomposición del HCOOH con el complejo **3** en presencia de Et₃N fueron estudiados mediante GC-MS (**Figura 9**). El espectro de GC-MS mostro trazas de CO inferiores a 50 ppm, por lo que podemos concluir que el complejo **3** cataliza selectivamente la deshidrogenación de HCOOH en las condiciones indicadas anteriormente.

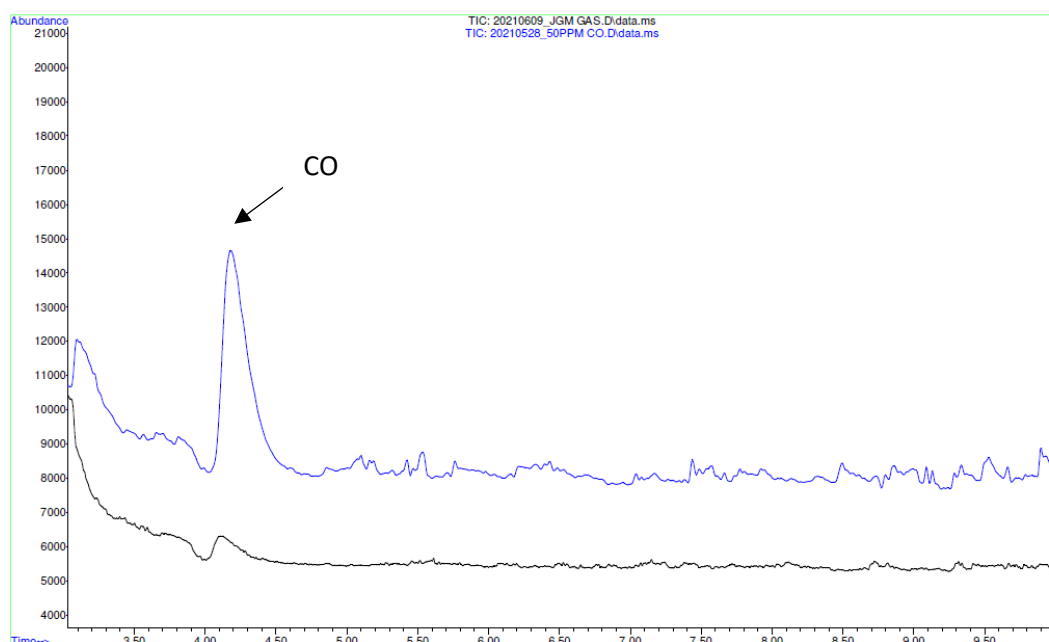


Figura 9. (*Arriba*) GC de la mezcla gaseosa de CO en aire. (*Abajo*) GC de la fase gaseosa formada en la deshidrogenación catalítica de HCOOH con **3**.

3.2.2 Estudios catalíticos de acoplamiento de alquinos

La reacción de dimerización catalítica de alquinos es un proceso de gran economía atómica que permite la obtención de eninas conjugadas, productos de gran interés para la industria química puesto que se utilizan como intermedios en la síntesis de diversas moléculas orgánicas, que en muchos casos presentan actividad biológica. Sin embargo, este tipo de procesos tiene como inconveniente el hecho de que se pueden dar lugar a la formación de mezclas de productos. Por esta razón, el diseño de catalizadores selectivos en procesos de dimerización de alquinos es de gran interés.^{12 13}

En este contexto, estudios previos de nuestro equipo de investigación observaron que cuando se empleaba el complejo $[\text{Ir}(\text{TfO})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSitBu}_2)(\text{PHtBu}_2)]$ (**Ir-P**) como precursor catalítico en reacciones de dimerización de alquinos siempre se obtenían mezclas de productos de reacción.¹⁴ Supusimos que esto podía deberse a que la especie activa presenta varias vacantes de coordinación por ello decidimos explorar la actividad de los complejos **3**, **4** y **5** como precursores catalíticos en procesos de dimerización de alquinos. Las reacciones se realizaron en tubo de RMN usando CD_2Cl_2 como disolvente y una carga de catalizador del 5 mol % y a temperatura ambiente.

Los resultados de este estudio indican que los derivados de iridio **3** y **5** catalizan el acoplamiento de fenilacetileno, sin embargo, las reacciones no son selectivas y se producen mezclas de productos de oligomerización y no se observan las señales de los dímeros deseados. Por otro lado, el complejo de rodio **4** no es activo en este tipo de procesos. Por tanto, podemos concluir que este tipo de especies no son catalizadores adecuados para la dimerización selectiva de alquinos.

4. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Master se han sintetizado complejos de Ir (III) y Rh (III) del tipo $[M(X)(H)(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}2})(4,4'\text{-dimetil-2,2'}\text{-bipiridina})]$ ($M = \text{Ir}$; $X = \text{Cl}$ (**3**); $X = \text{TfO}$ (**5**); $M = \text{Rh}$, $X = \text{Cl}$ (**4**); $\text{NSi}^{\text{tBu}2} = (4\text{-metilpiridin-2-iloxi})\text{diterbutilsililo}$). Estos nuevos complejos han sido caracterizados por RMN de ^1H , $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas de alta resolución.

Los complejos **3** y **4** han mostrado ser activos en las reacciones de deshidrogenación de ácido fórmico, realizadas en ausencia de disolvente y con Et_3N como cocatalizador. El complejo **3** mostro una actividad mucho mayor ($\text{TOF} = 508 \text{ h}^{-1}$) que **4** ($\text{TOF} = 12 \text{ h}^{-1}$) bajo las mismas condiciones de reacción. Además, **3** ha demostrado ser estable en las estas condiciones y pudo ser reutilizado sin pérdida de actividad. El proceso de deshidrogenación de ácido fórmico catalizado por **3** es selectivo lo que se ha demostrado mediante un estudio de cromatografía de gases de la mezcla de gases producto de la reacción.

En conclusión, la especie **3** ha demostrado ser un catalizador efectivo y selectivo en la deshidrogenación del ácido fórmico, solventando el problema de la desactivación del catalizador. Sin embargo, su actividad es moderada por lo que su aplicación a gran escala no es factible.

5. Parte experimental

Información general

Todos los experimentos presentados en este TFM fueron llevados a cabo bajo atmosfera inerte utilizando técnicas de Schlenk en líneas de vacío/argón y caja seca MBraun cuando fue necesario. Los disolventes fueron purificados mediante sistemas de purificación de disolventes o secados y destilados mediante los procedimientos habituales, siendo recogidos siempre bajo atmosfera inerte de argón.

Los experimentos de RMN se han realizado a 298 K en cualquiera de los siguientes instrumentos: Bruker ARX 300, Bruker Avance 300 MHz o Bruker Avance 400 MHz. En todos los casos los desplazamientos en ppm se han referenciado con respecto a los picos residuales del disolvente deuterado utilizado.

Los estudios catalíticos de acoplamiento de alquinos se hicieron en tubos de RMN, bajo atmosfera inerte y con disolventes deuterados a temperatura ambiente.

Los estudios catalíticos de descomposición de ácido fórmico se llevaron a cabo en un *Man on the Moon series X102 kit* de 19 mL bajo atmosfera inerte y a 353 K, usando trietilamina como cocatalizador y ácido fórmico puro.

Síntesis de (4-metilpiridin-2-iloxi)diterbutilsilano (1)

Se prepara una disolución de 2-hidroxi-4-metilpiridina (0.40 g, 3.67 mmol) e imidazol (0.29 g, 4.26 mmol) en THF (20 mL), se enfria a 273 K y sobre ella se añade una disolución de di-tert-butilclorosilano (0.75 mL, 3.71 mmol) en THF a 273 K (15 mL). La mezcla se deja evolucionar a temperatura ambiente y se mantiene en agitación durante 24h dando lugar a la formación de un sólido blanco en suspensión. Se elimina el THF por evaporación a vacío obteniéndose un sólido blanco del que se extrae el producto a otro Schlenk con hexano (2 x 15mL). La disolución de hexano es evaporada a vacío dando lugar a un aceite de color amarillo que es caracterizado por RMN como (4-metilpiridin-2-iloxi)diterbutilsilano. ¹H RMN (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 8,08 (d, ³J_{H-H} = 5,21 Hz, 1H, H⁶), δ 6,46 (s, 1H, H³), δ 6,30 (d, ³J_{H-H} = 5,21 Hz, 1H, H⁵), δ 4,96 (s, 1H, Si-H), δ 1,80 (s, 3H, Me-pi), δ 1,19 (s, 18H, ^tBu-Si).

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSitBu}_2)(\text{coe})]$ (2)

Sobre una disolución en CH_2Cl_2 (12 mL) de $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})]_2$ (0,89 g, 0.99 mmol) a 273 K se añaden lentamente 0.50 mL del compuesto **1** (1.99 mmol). La disolución de color amarillo resultante se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido ese tiempo, el disolvente se elimina a vacío obteniéndose sólido espumoso de color amarillo brillante, que es lavado con hexano (4 x 2mL) a 195 K y dos veces más con hexano (2 mL) a 273 K. El sólido obtenido se seca a vacío dando lugar a un polvo amarillo de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{coe})]$. Rendimiento: 668.2 mg (57,26%).

Síntesis de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSitBu}_2)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})]$ (3)

A una mezcla de $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSi}^{\text{tBu}}_2)(\text{coe})]$ (0.354 g, 0.60 mmol) y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.107 g, 0.58 mmol) preparada en un Schlenk se le añade tolueno (5 mL). La disolución naranja resultante se calienta a 353 K y la mezcla se mantiene en agitación a esa temperatura durante 48h. Tras lo cual se obtiene una suspensión de color rojo oscuro, el Schlenk se enfria a 273 K y se separa el precipitado por filtración. El sólido, de color naranja resultante se lava con lavado con hexano (2 x 2mL) y se recrystaliza en una mezcla de CH_2Cl_2 (1.5 mL) y hexano (2 mL) obteniéndose un sólido cristalino de color naranja que fue caracterizado como **3**. Rendimiento: 138.5 mg (34,80%). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 9,42 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,30$ Hz, 1H, H^6 bipi), δ 9,24 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz, 1H, H^6 bipi), δ 7,93 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,60$ Hz, 1H, H^6), δ 7,88 (s, 1H, H^3 bipi), δ 7,81 (s, 1H, H^3 bipi), δ 7,16 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,60$ Hz, 1H, H^5), δ 6,98 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 5,95$ Hz, H^5 bipi), δ 6,68 (s, 1H, H^3), δ 6,54 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6,30$ Hz, 1H, H^5 bipi), δ 2,45 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,42 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,31 (s, 3H, Me-pi), 1,09 (s, 9H, tBu-Si), δ 0,44 (s, 9H, tBu-Si), δ -17,90 (s, 1H, Ir-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN APT: δ 175,0 (C^2 -bipi), δ 174,9 (C^2 bipi), δ 158,6 (C^6 bipi), δ 156,9 (C^2 pi-Si), δ 128,0 (Me-pi-Si), δ 150,7 (C^6 bipi), δ 148,3 (C^4 bipi), δ 146,9 (C^4 bipi), δ 147,5 (C^6 pi-Si), δ 127,6 (C^5 bipi), δ 127 (C^5 bipi), δ 123,8 (C^3 bipi), δ 123,6 (C^3 bipi), δ 117,4 (C^5 pi-Si), δ 110,6 (C^3 pi-Si), δ 29,8 ($\text{C}^{\text{cuaternario}}$ tBu) δ 29,7 (Me^{tBu}), δ 28,9 (Me^{tBu}), δ 26,36 ($\text{C}^{\text{cuaternario}}$ tBu), δ 21,8 (Me-bipi), δ 21,6 (Me-bipi), δ 21,06 (Me-pi-Si). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ^1H - ^{29}Si HMBC: δ 44,96.

Síntesis de $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{H})(\kappa^2\text{-NSitBu}_2)(4,4'\text{-dimetil-2,2'-bipiridina})]$ (4)

Se prepara una disolución en tolueno (20 mL) de $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})]_2$ (0.253 g, 0.351 mmol) y 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (0.130 g, 0.70 mmol) en tolueno (20 mL) dando lugar a una disolución de color violeta oscuro. Esta disolución se mantiene en agitación durante 90 minutos a temperatura ambiente observándose un cambio de color hacia azul.

A continuación, se adicionan 0.175 mL de **1** (0.70 mmol) y la mezcla resultante se mantiene en agitación durante 3 días a temperatura ambiente. Se obtiene una suspensión verdosa de la que se separa el precipitado por filtración y el sólido resultante es recrystalizado de una mezcla de CH₂Cl₂ (3 mL) y hexano (5 mL). Obteniéndose un sólido cristalino de color amarillo que fue caracterizado como **4**. Rendimiento: 382.5 mg (94,92%). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9,27 (d, ³J_{H-H} = 6,07 Hz, 1H, H⁶ bipi), δ 8,85 (d, ³J_{H-H} = 5,80 Hz, 1H, H⁶ bipi), δ 7,96 (m, 1H, H⁶), δ 7,93 (s, 1H, H³ bipi), δ 7,90 (s, 1H, H³ bipi), δ 7,22 (d, ³J_{H-H} = 6,07 Hz, H⁵ bipi), δ 6,98 (d, ³J_{H-H} = 5,80 Hz, H⁵ bipi), δ 6,67 (m, 1H, H⁵), δ 6,65 (s, 1H, H³), δ 2,50 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,43 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,32 (s, 3H, Me-pi), 1,15 (s, 9H, tBu-Si), δ 0,56 (s, 9H, tBu-Si), δ -15,15 (d, 1H, Rh-H). ¹³C{¹H} RMN APT ¹H-¹³C HSQC ¹H-¹³C HMBC : δ 168,5 (C²-bipi), δ 168,1 (C² bipi), δ 157 (C⁶ bipi), δ 156,8 (C² pi-Si), δ 152 (C^{cuaternario} Me-pi-Si), δ 151,4 (C⁶ bipi), δ 149,7 (C⁴ bipi), δ 149 (C⁴ bipi), δ 148,2 (C⁶ pi-Si), δ 127,1 (C⁵ bipi), δ 127 (C⁵ bipi), δ 124 (C³ bipi), δ 123,5 (C³ bipi), δ 118 (C⁵ pi-Si), δ 111,3 (C³ pi-Si), δ 30,3 (C^{cuaternario} tBu) δ 30,2 (Me^{tBu}), δ 29,1 (Me^{tBu}), δ 26,8 (C^{cuaternario} tBu), δ 21,9 (Me-bipi), δ 21,7 (Me-bipi), δ 21,3 (Me-pi-Si). ²⁹Si{¹H} ¹H-²⁹Si HMBC: δ 83,81.

Síntesis de [Ir(OTf)(H)(κ²-NSi^{tBu}2)(4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina)] (**5**)

Sobre AgTfO (0.03 g, 0.12 mmol) se añade una disolución de **3** (0,041 g, 0.062 mmol). en CH₂Cl₂ (10 mL). La mezcla se mantiene en agitación a temperatura ambiente y protegida de la luz durante 24 horas, dando lugar a una suspensión de color naranja claro. Se filtra la disolución amarilla obtenida y el disolvente se elimina a vacío obteniéndose un residuo aceitoso de color amarillo. Dicho residuo se recrystaliza en una mezcla de tolueno (1 mL) y hexano (2mL) obteniéndose un sólido amarillo que fue caracterizado como **5**. Rendimiento 35.5 mg (73,69%). ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 9,15 ppm (d, J_{H-H} = 5,95 Hz, 1H, H⁶ bipi), δ 8,40 (d, ³J_{H-H} = 6,16 Hz, 1H, H⁶ bipi), δ 8,04 (s, 1H, H³ bipi), δ 7,97 (s, 1H, H³ bipi), δ 7,54 (d, ³J_{H-H} = 5,70 Hz, 1H, H⁶), δ 7,32 ppm (d, J_{H-H} = 5,70 Hz, 1H, H⁵), δ 7,15 (d, ³J_{H-H} = 5,95 Hz, H⁵ bipi), δ 6,81 (m, 1H, H⁵ bipi), δ 6,79 (s, 1H, H³), δ 2,55 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,50 (s, 3H, Me-bipi), δ 2,42 (s, 3H, Me-pi), δ 1,01 (s, 9H, tBu-Si), δ 0,48 (s, 9H, tBu-Si), δ -16,17 (s, 1H, Ir-H). ¹⁹F{¹H} RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -78,63 (s, Ir-OTf). ¹³C{¹H} RMN APT ¹H-¹³C HSQC ¹H-¹³C HMBC: δ 168,78 (C²-bipi), δ 158,93 (C² bipi), δ 160,8 (C⁶ bipi), δ 158,47 (C² pi), δ 154 (C^{cuaternario} Me-pi), δ 153,44 (C⁴ bipi), δ 152 (C⁴ bipi), δ 148,5 (C⁶ bipi), δ 147,6 (C⁶ pi-Si), δ 129,3 (C⁵ bipi), δ 128,43 (C⁵ bipi), δ 125 (C³ bipi), δ 124,7 (C³ bipi), δ 120 (C⁵ pi-Si), δ 112,4

(C³ pi-Si), δ 29,8 (Me^{tBu}), δ 28,9 (Me^{tBu}), δ 25,53 (C^{cuaternario} tBu), δ 24,4 (C^{cuaternario} tBu), δ 22,2 (Me-bipi), δ 22,3 (Me-bipi), δ 21,5 (Me-pi-Si). ²⁹Si{¹H} ¹H-²⁹Si HMBC: δ 40,57.

Reacciones catalíticas de los complejos 3, 4 y 5 con fenilacetileno

En tubo de RMN se añaden según el caso el complejo **3** (8 mg, 5 mol%), complejo **4** (3 mg, 5 mol%) o complejo **5** (8 mg, 5 mol%). A continuación, se añadía 0.5 mL de CD₂CL₂ y 29,8 μ L de fenilacetileno (complejo **3**), 11,46 μ L de fenilacetileno (complejo **4**) y 22,66 μ L de fenilacetileno (complejo **5**). El transcurso de la reacción era monitorizado por ¹H-RMN.

Reacciones catalíticas con los complejos 3 y 4 en HCOOH y Et₃N

En un *Man on the moon X102* se introduce bajo atmosfera inerte de argón Et₃N (744 μ L, 40 mol%) y ácido fórmico puro (450 μ L, 11.91 mmol) y seguidamente el reactor se introduce en un baño isoterma a 353 K. Se prepara una disolución del precursor catalítico, 8.78 mg de complejo **3** (0.1 mol%) y 7.60 mg del complejo **4** (0.1%), en 50 μ L de ácido fórmico puro. La disolución del catalizador se añade a la mezcla del reactor, una vez que se ha estabilizado la temperatura, y se deja avanzar la reacción de descomposición, eliminando el exceso de presión cada dos bares.

Estudio de los gases de la catálisis con el complejo 3 en Et₃N (40 mol%) y HCOOH

En un *Man on the moon X102* se mezclan bajo atmósfera de argón Et₃N (372 μ L, 40 mol %) y ácido fórmico puro (200 μ L, 6.62 mmol). Se prepara una disolución del precursor catalítico, 4.39 mg (0.1 mol%), en 50 μ L de ácido fórmico puro. La disolución del catalizador se añade a la mezcla del reactor, una vez que se ha estabilizado la temperatura, 353 K, y se deja avanzar la reacción de descomposición. A los 30 minutos se recoge el gas desprendido de la reacción en el reactor y se inyecta en un cromatógrafo de gases masas (GC-MS).

6. Bibliografía

- (1) Eppinger, J.; Huang, K. W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. *ACS Energy Lett.* **2017**, 2 (1), 188–195.
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574>.
- (2) Bockris, J. O. M. A Hydrogen Economy. *Science* (80-.). **1972**, 176 (1323).
- (3) He, T.; Pachfule, P.; Wu, H.; Xu, Q.; Chen, P. Hydrogen Carriers. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1 (12). <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.59>.
- (4) Guzmán, J.; Fernández-Buenestado, M.; Urriolabeitia, A.; Polo, V.; Iglesias, M.; Fernández-Alvarez, F. J. Solventless Dehydrogenation of Formic Acid Catalyzed by Iridium NSi Species. *Manuscrito pendiente de publicación*.
- (5) Takamura, T.; Harada, T.; Furuta, T.; Ikariya, T.; Kuwata, S. Half-Sandwich Iridium Complexes Bearing a Diprotic Glyoxime Ligand: Structural Diversity Induced by Reversible Deprotonation. *Chem. - An Asian J.* **2020**, 15 (1).
<https://doi.org/10.1002/asia.201901276>.
- (6) Asefa, T.; Koh, K.; Yoon, C. W. CO₂-Mediated H₂ Storage-Release with Nanostructured Catalysts: Recent Progresses, Challenges, and Perspectives. *Advanced Energy Materials*. 2019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901158>.
- (7) Joó, F. Breakthroughs in Hydrogen Storage\ -Formic Acid as a Sustainable Storage Material for Hydrogen. *ChemSusChem* **2008**, 1 (10).
<https://doi.org/10.1002/cssc.200800133>.
- (8) Fernández- Buenestado, M. Deshidrogenación Catalítica de Ácido Fórmico Promovida Por Complejos de Iridio Con Ligandos de Tipo NSi. *Trab. fin máster* **2020**.
- (9) Guzmán, J.; Bernal, A. M.; García-Orduña, P.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Fernández-Alvarez, F. J. Selective Reduction of Formamides to O-Silylated Hemiaminals or Methylamines with HSiMe₂ Ph Catalyzed by Iridium Complexes. *Dalt. Trans.* **2019**, 48 (13), 4255–4262.
<https://doi.org/10.1039/c8dt05070h>.
- (10) Penner, A.; Schröder, T.; Braun, T.; Ziemer, B. Synthesis, Structure, and Reactivity of Rhodium Bipyridine Compounds: Formation of a Rh(II) Hydrido

- Cluster and a Rh(III) Peroxido Complex. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 086 (29–30), 4464–4470. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900531>.
- (11) Luque, A.; Iturmendi, A.; Rubio-Pérez, L.; Munárriz, J.; Polo, V.; Passarelli, V.; Iglesias, M.; Oro, L. A. Iridium Catalysts Featuring Amine-Containing Ligands for the Dehydrogenation of Formic Acid. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 916, 121259. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121259>.
- (12) Weng, W.; Guo, C.; Çelenligil-Çetin, R.; Foxman, B. M.; Ozerov, O. V. Skeletal Change in the PNP Pincer Ligand Leads to a Highly Regioselective Alkyne Dimerization Catalyst. *Chem. Commun.* **2006**, No. 2, 197–199. <https://doi.org/10.1039/b511148j>.
- (13) Chen, X.; Xue, P.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Peruzzini, M.; Bianchini, C.; Jia, G. Ruthenium-Promoted Z-Selective Head-to-Head Dimerization of Terminal Alkynes in Organic and Aqueous Media. *Organometallics* **2005**, 24 (18), 4330–4332.
- (14) Gros-Serra, Ó. Complejos de Iridio Con Ligandos de Tipo NSi. Estudio de Su Potencial En Procesos Químicos Sostenibles. *Trab. fin grado* **2020**.

7.Anexos

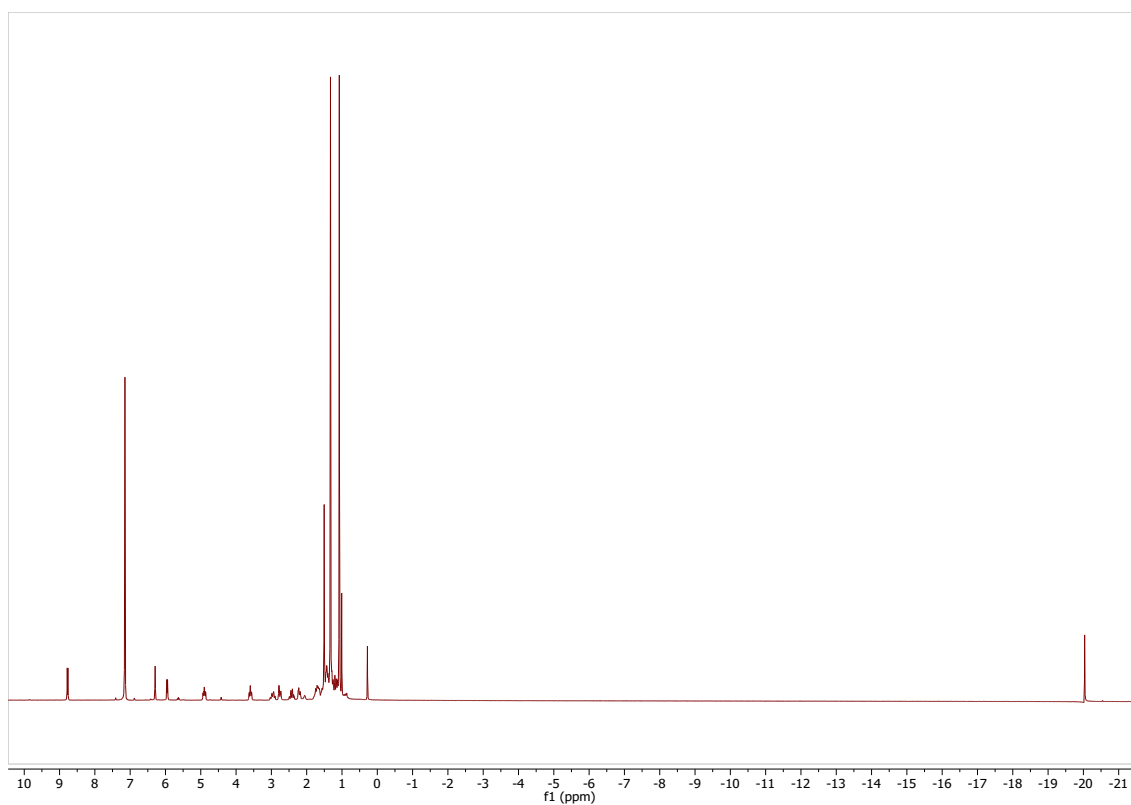


Figura S1. Espectro de ^1H RMN en C_6D_6 del compuesto **2**.

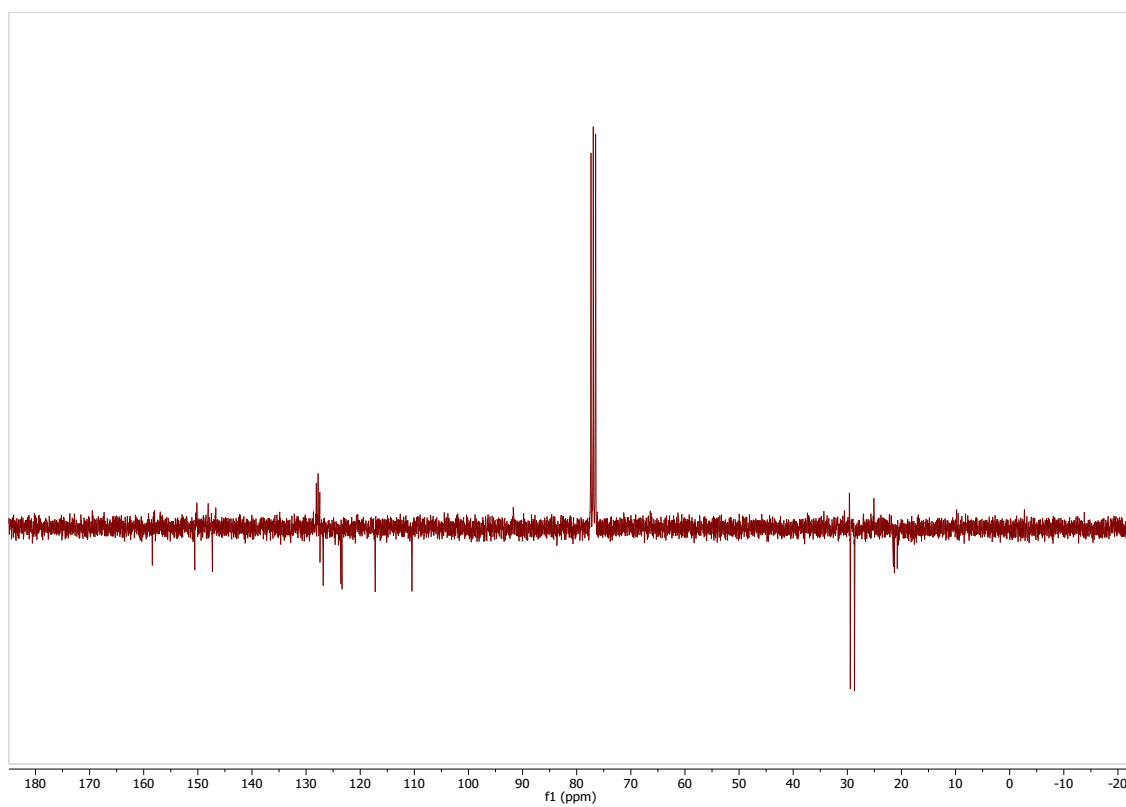


Figura S2. Espectro de ^{13}C RMN en CDCl_3 del compuesto **3**.

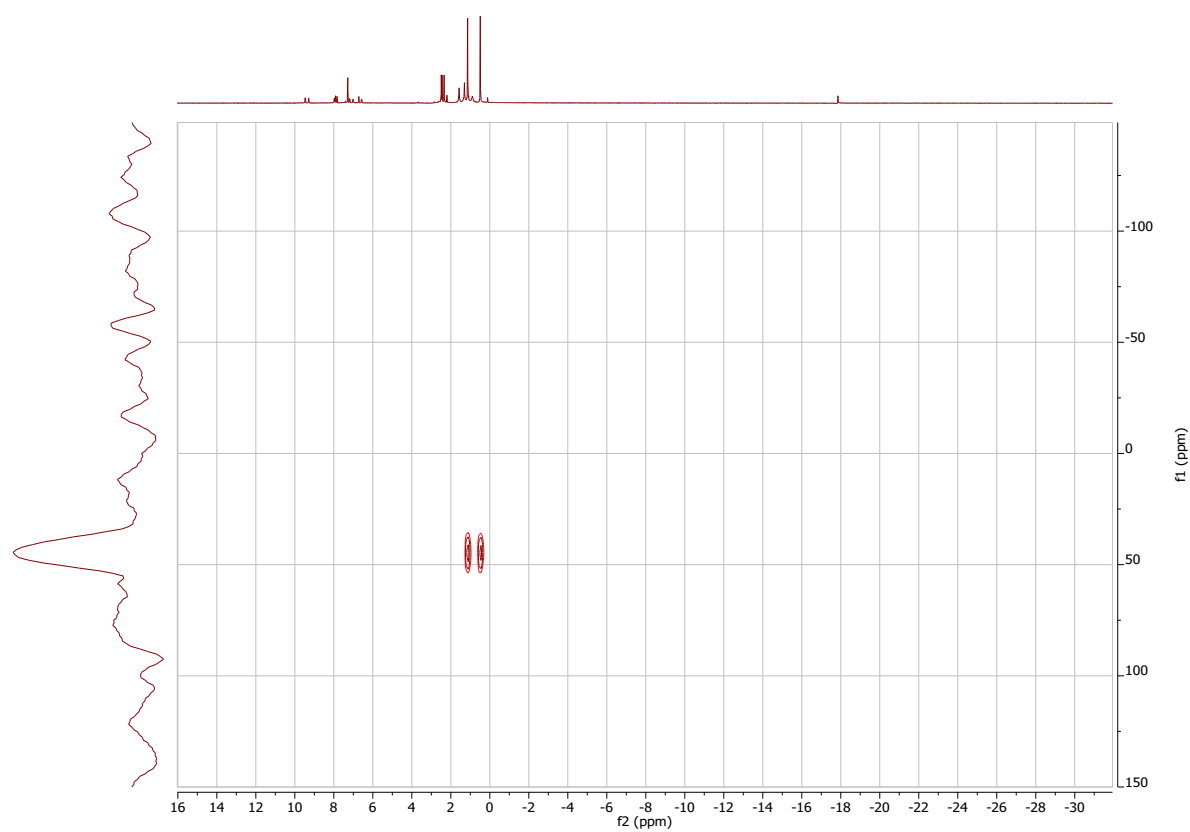


Figura S3. Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC en CDCl_3 del compuesto **3**.

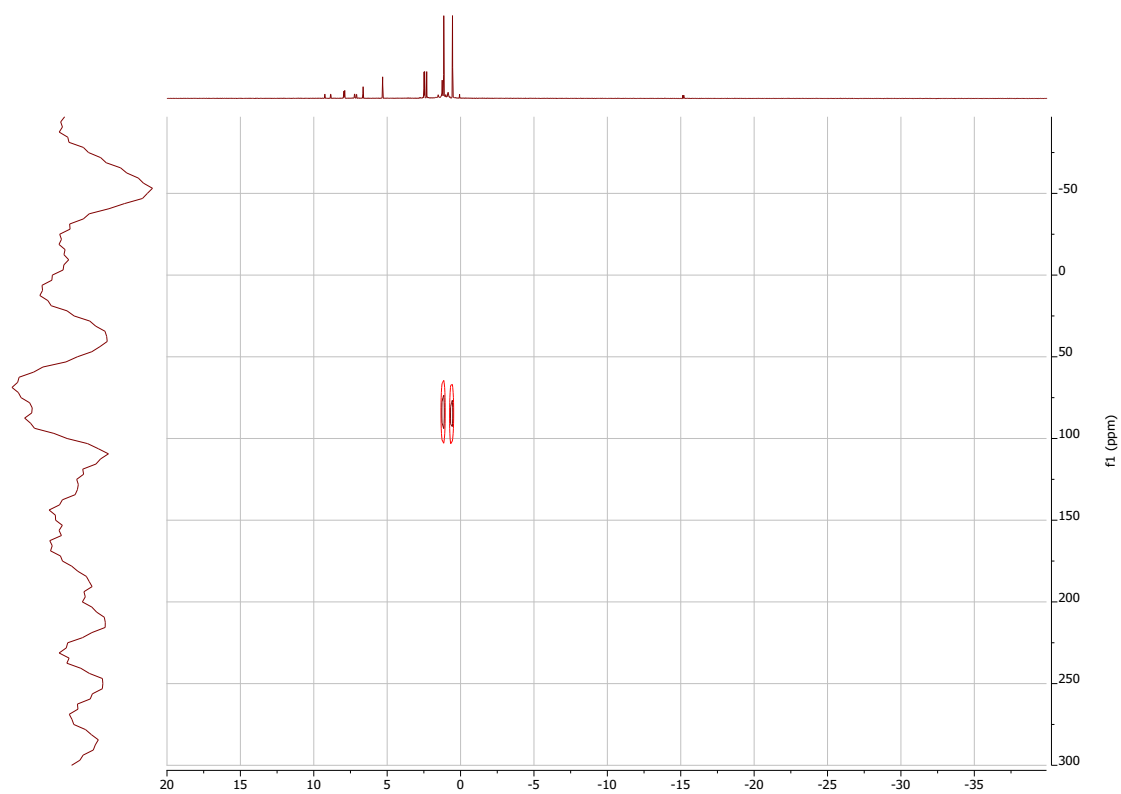


Figura S4. Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto **4**.

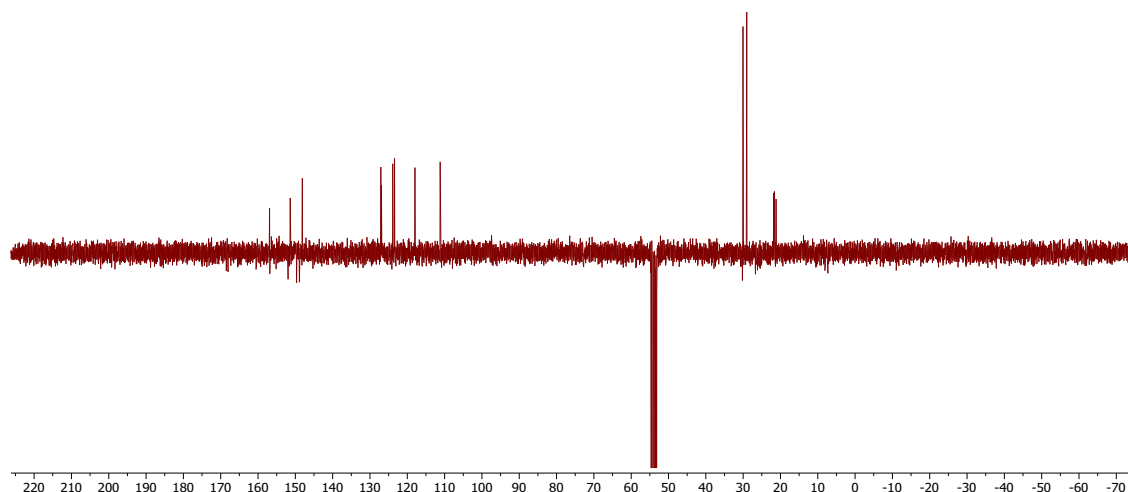


Figura S5. Espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **4**.

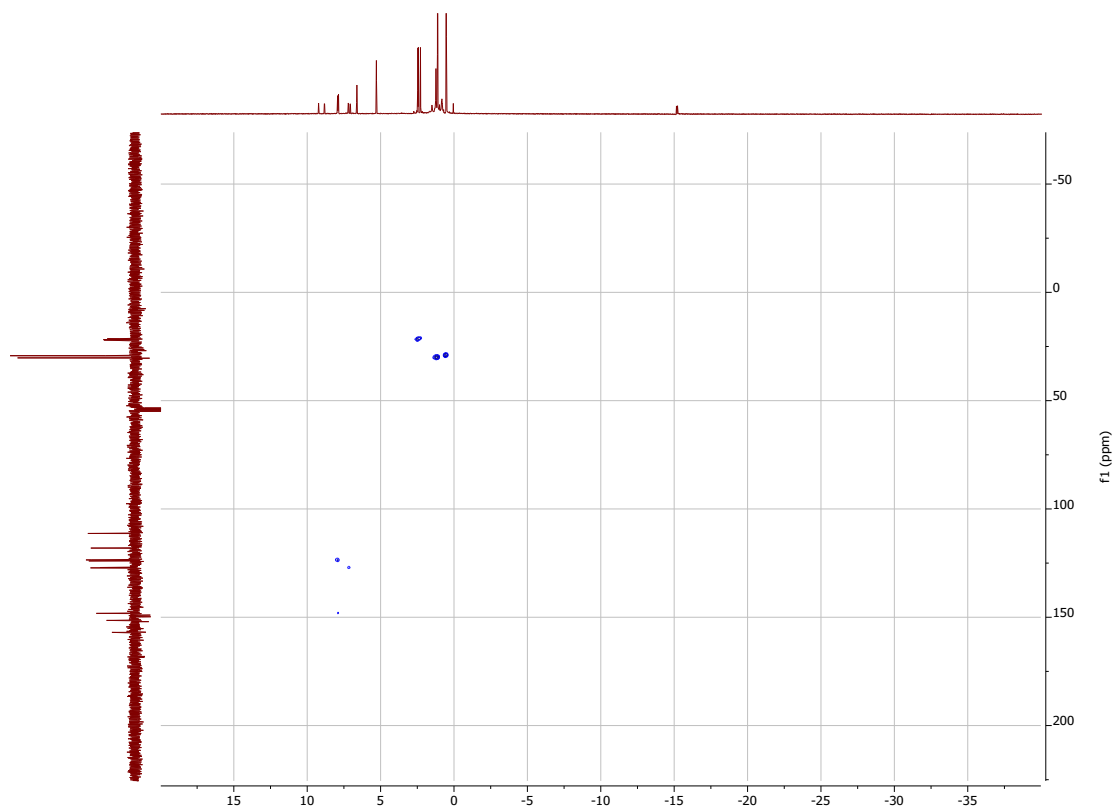


Figura S6. Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC en CD_2Cl_2 del compuesto **4**.

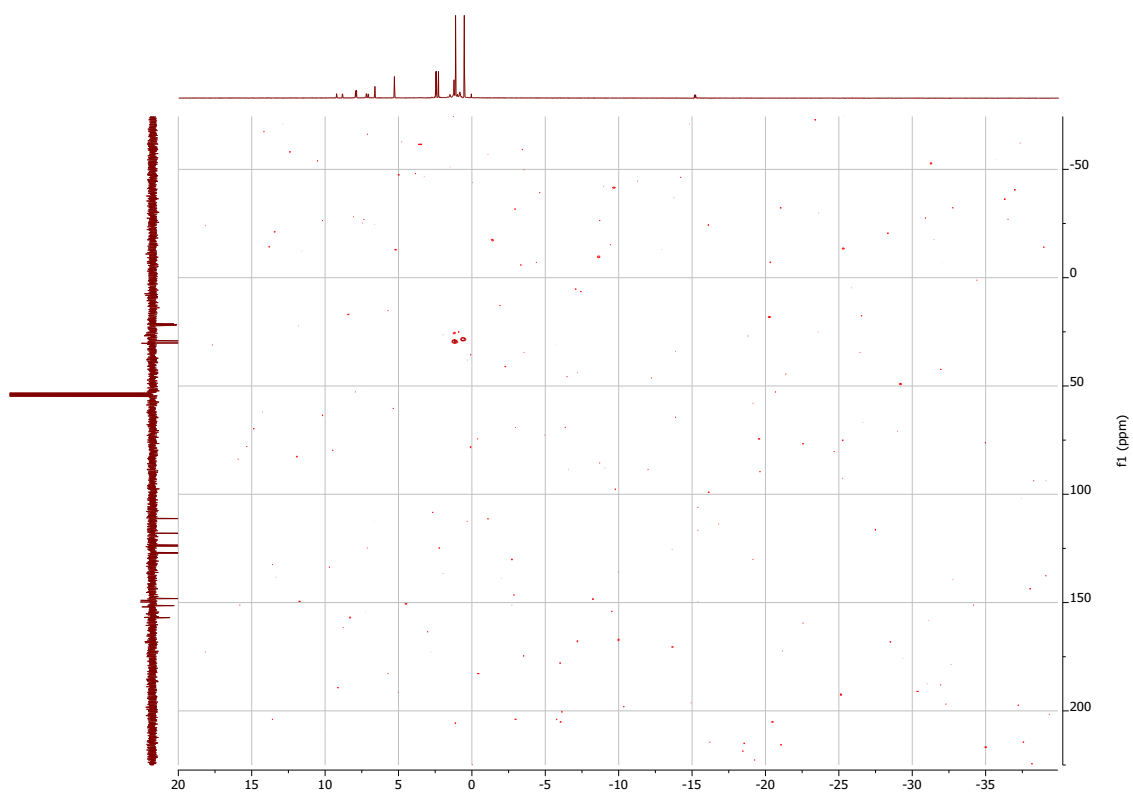


Figura S7. Espectro de ^1H - ^{13}C HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto **4**.

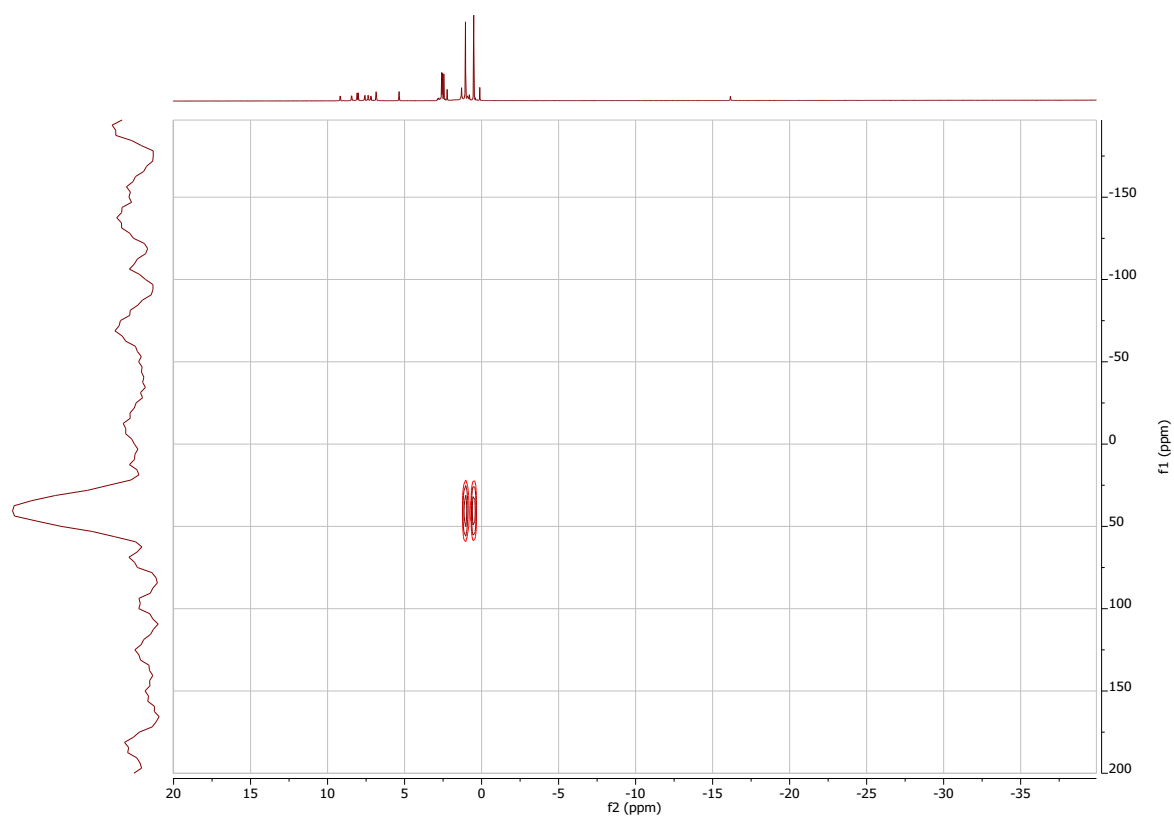


Figura S8. Espectro de ^1H - ^{29}Si HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

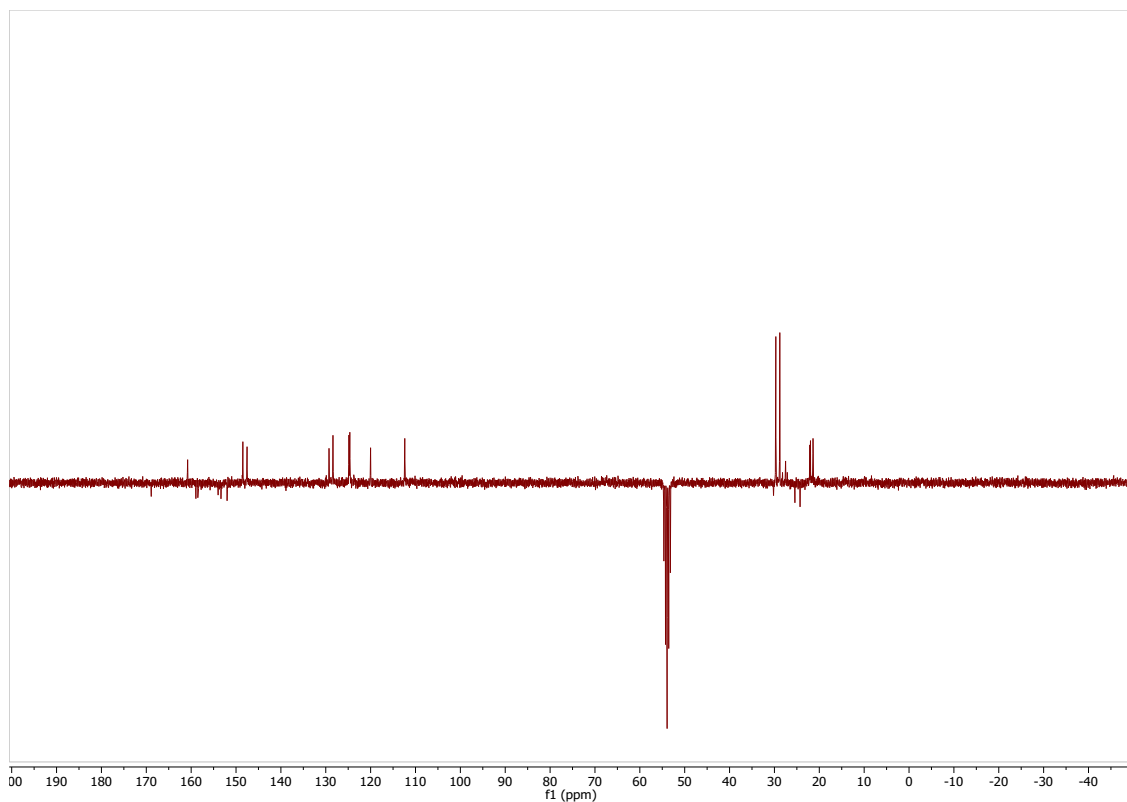


Figura S9. Espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

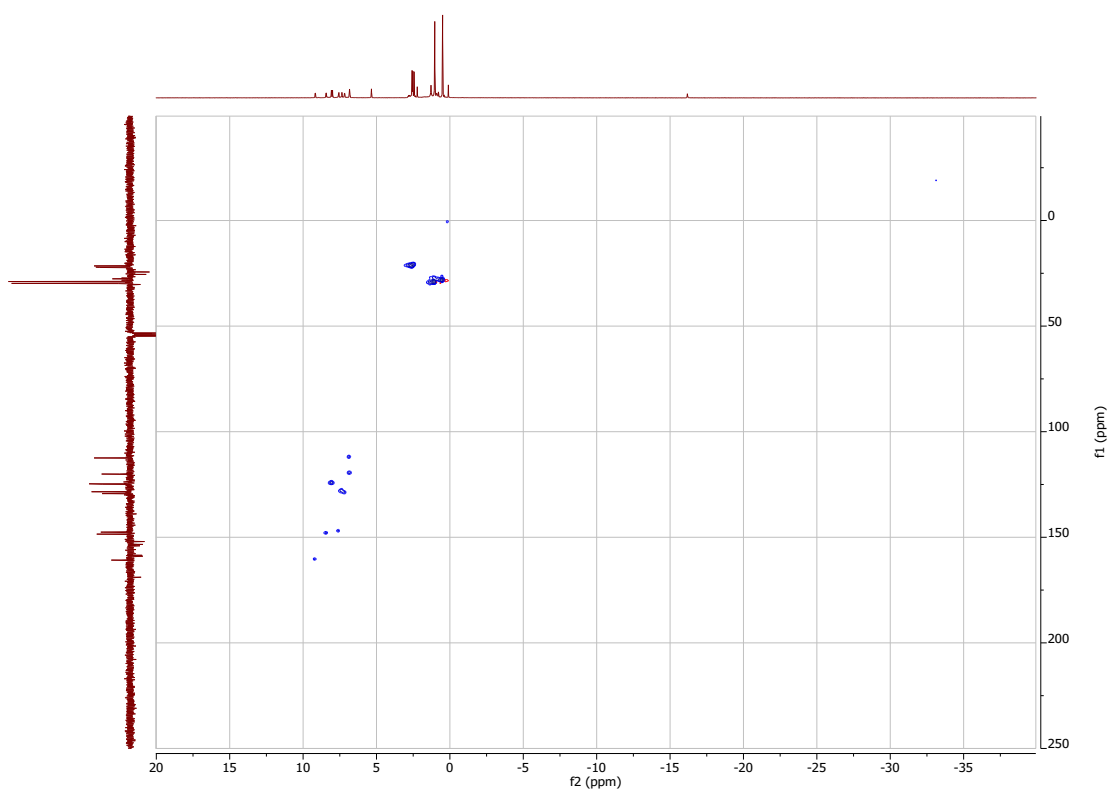


Figura S10. Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

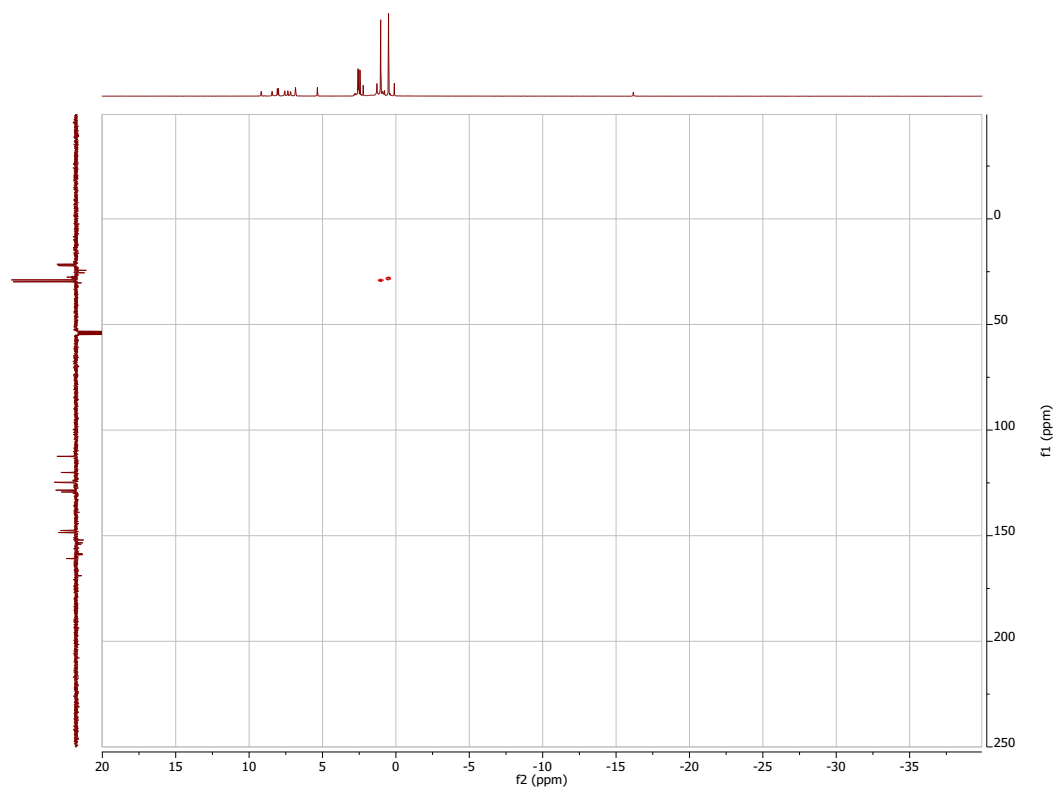


Figura S11. Espectro de ^1H - ^{13}C HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto **5**.

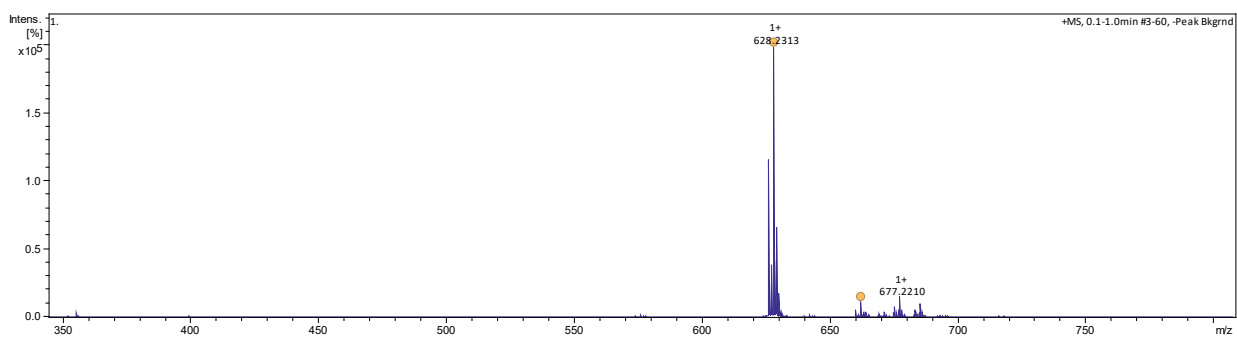


Figura S12. Espectro de masas de alta resolución HRMS del compuesto **3**.

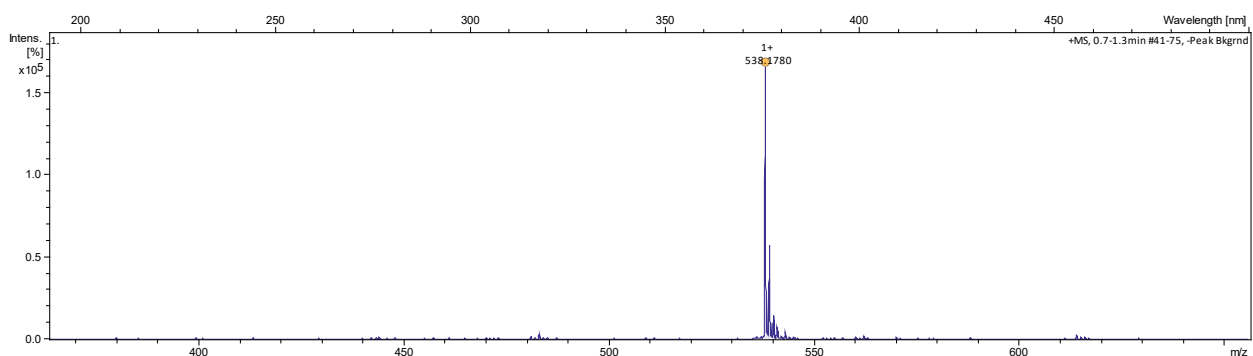


Figura S13. Espectro de masas de alta resolución HRMS del compuesto **4**.

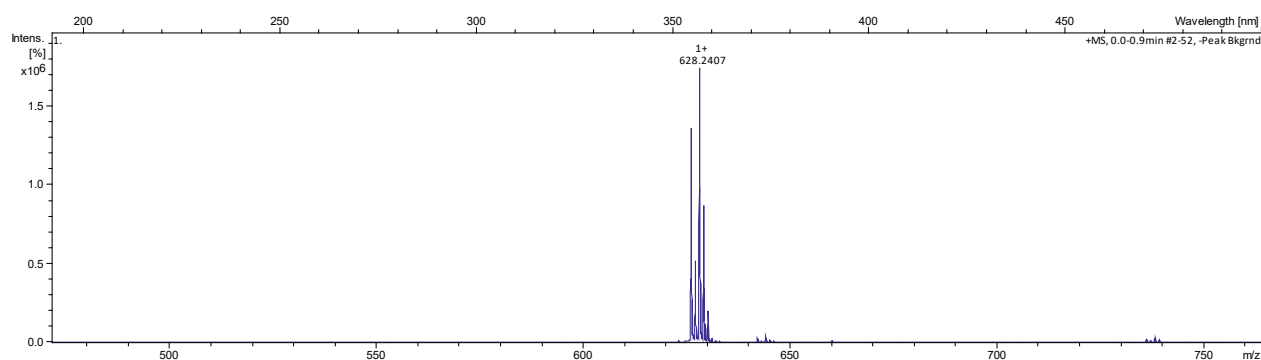


Figura S14. Espectro de masas de alta resolución HRMS del compuesto **5**.